

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
20. Februar 2003 (20.02.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 03/014233 A1**

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C09D 5/04, (74) Anwalt: FITZNER, Uwe; Lintorfer Str. 10, 40878 Ratingen (DE).  
C08G 18/28
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/08755 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 6. August 2002 (06.08.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 101 39 262.1 9. August 2001 (09.08.2001) DE (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF COATINGS AG [DE/DE]; Glasuritstr. 1, 48165 Münster (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): RINK, Heinz-Peter [DE/DE]; Lohöfener Weg 44, 48153 Münster (DE). JUNG, Werner-Alfons [DE/DE]; Uhrwerkerstr. 55, 59387 Ascheberg (DE). MEISENBURG, Uwe [DE/DE]; Kardinal-Galen-Str. 42, 47051 Duisburg (DE). BAUMGART, Hubert [DE/DE]; Am Dornbusch 44a, 48163 Münster (DE). RÖCKRATH, Ulrike [DE/DE]; Vikarsbusch 8, 48308 Senden (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

WO 03/014233 A1

(54) Title: RHEOLOGICAL ADJUNCTS, METHOD FOR PRODUCTION AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: RHEOLOGIEHILFSMITTEL, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND SEINE VERWENDUNG

(57) Abstract: The invention relates to a rheological adjunct, containing at least one urea derivative, which may be produced, by reacting (A) at least one compound with at least one isocyanate group with (B) at least one reaction partner, selected from the group comprising sterically-hindered primary and secondary monoamines and use thereof for the production of pseudoplastic coating materials, adhesives and sealing masses.

(57) Zusammenfassung: Rheologiehilfsmittel, enthaltend mindestens ein Harnstoffderivat, herstellbar, indem man (A) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer Isocyanatgruppe mit (B) mindestens einem Reaktionspartner, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus sterisch gehinderten primären und sekundären Monoaminen, umsetzt; sowie ihre Verwendung zur Herstellung von strukturviskosen Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen.

## Rheologiehilfsmittel, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Rheologiehilfsmittel.

5 Außerdem betrifft die vorliegende Erfindung ein neues Verfahren zur Herstellung von Rheologiehilfsmitteln. Des weiteren betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung des neuen Rheologiehilfsmittels für die Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen.

10 Rheologiehilfsmittel zur Einstellung eines strukturviskosen Verhaltens (vgl. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, »Strukturviskosität«, Seite 546) und sie enthaltende strukturviskose Beschichtungsstoffe sind seit langem bekannt. Mit dem Einsatz von Rheologiehilfsmitteln in Beschichtungsstoffen soll unter  
15 anderem die Applikation von vergleichsweise dicken Lackschichten ermöglicht werden, ohne daß es zu störender "Läuferbildung" kommt.

Die bekannten Rheologiehilfsmittel enthalten Harnstoffderivate, die vorzugsweise durch Umsetzung von Polyisocyanaten mit Monoaminen  
20 oder von Monoisocyanaten mit Polyaminen herstellbar sind. Geeignete Rheologiehilfsmittel und Harnstoffderivate sind beispielsweise aus den Literaturstellen EP 0 192 304 A 1, DE 18 05 693 A 1, WO 94/22968, DE 27 51 761 C 2, WO 97/12945 und "farbe + lack", 11/1992, Seiten 829 ff., WO 00/31194, WO 00/37520, DE 199 24 172 A 1, DE 199 24 171 A 1  
25 oder DE 199 24 170 A 1 bekannt. Im allgemeinen werden Methoxypropylamin, Benzylamin und/oder n-Hexylamin bevorzugt verwendet. Es werden keine sterisch gehinderten Monoamine eingesetzt.

Aus der deutschen Patentschrift DE 23 59 923 ist die Herstellung von  
30 Rheologiehilfsmitteln aus Polyisocyanaten und den sterisch gehinderten Diaminen 1,3,5-Triisopropylbenzol-2,4-diamin und 1,3-Diisopropylbenzol-

2,4-diamin bekannt. Es können noch primäre Monoamine mit aliphatischer, cycloaliphatischer und heterocyclischer Struktur mit 1 bis 25 oder auch noch mehr Kohlenstoffatomen mitverwendet werden. Auch sekundäre Monoamine mit aliphatischer oder cycloaliphatischer Struktur, wie Dibutylamin oder Dicyclohexylamin kommen in Betracht. Sterisch gehinderte Monoamine werden jedoch nicht verwendet.

Hier und im folgenden ist unter »sterischer Hinderung« die räumliche Abschirmung einer primären oder sekundären Aminogruppe durch mindestens einen voluminösen organischen Rest zu verstehen, die die Zugänglichkeit der Aminogruppe für Reaktionspartner herabsetzt.

Die bekannten Rheologiehilfsmittel weisen bereits ein ausgeprägtes strukturviskoses Verhalten auf, das indes weiter verbessert werden muß, um den gestiegenen Ansprüchen des Marktes zu genügen. Die Beschichtungsstoffe, die diese bekannten Rheologiehilfsmittel enthalten, können in vergleichsweise hohen Schichtdicken appliziert werden. Ihre Neigung zur Bildung von Läufern nach der Applikation und während der Härtung ist gegenüber Beschichtungsstoffen, die keine Rheologiehilfsmittel enthalten, deutlich verringert. Anders gesagt, ist ihre Standsicherheit höher. Auch diese gilt es weiterzuentwickeln, um den wachsenden Ansprüchen des Marktes zu genügen. Insbesondere soll das strukturviskose Verhalten von Beschichtungsstoffen mit geringeren Mengen an Rheologiehilfsmitteln eingestellt werden können, um ihre bekannten nachteiligen Effekte, wie etwa die Bildung von Trübungen in den Beschichtungsstoffen und den hieraus hergestellten Beschichtungen zu vermeiden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Rheologiehilfsmittel auf der Basis von Harnstoffderivat n zu find n, das ein ausgeprägteres strukturviskoses Verhalten als die bekannten Rheologiehilfsmittel aufweist

und die Einstellung eines vorteilhaften strukturviskosen Verhaltens mit geringeren Mengen an Rheologiehilfsmitteln ermöglicht, so daß keine nachteiligen Effekte mehr hervorgerufen werden.

5 Demgemäß wurde das neue Rheologiehilfsmittel gefunden, enthaltend mindestens ein Harnstoffderivat, herstellbar, indem man

(A) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer Isocyanatgruppe mit

10

(B) mindestens einem Reaktionspartner, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus sterisch gehinderten primären und sekundären Monoaminen,

15 umgesetzt.

Im folgenden wird das neue Rheologiehilfsmittel, enthaltend mindestens ein Harnstoffderivat, als „erfindungsgemäßes Rheologiehilfsmittel“ bezeichnet.

20

Außerdem wurde das neue Verfahren zur Herstellung von Rheologiehilfsmitteln, enthaltend mindestens ein Harnstoffderivat, gefunden, dadurch gekennzeichnet, daß man

25 (A) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer Isocyanatgruppe mit

(B) mindestens einem Reaktionspartner, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus sterisch gehinderten primären und sekundären Monoaminen,

30

in einem organischen Medium umsetzt.

Im folgenden wird das neue Verfahren zur Herstellung von Rheologiehilfsmitteln, enthaltend mindestens ein Harnstoffderivat, als  
5 „erfindungsgemäßes Verfahren“ bezeichnet.

Außerdem wurde die Verwendung der erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel zur Herstellung neuer Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen gefunden.

10

Weitere Erfindungsgegenstände gehen aus der nachfolgenden Beschreibung hervor.

Im Hinblick auf den Stand der Technik war es überraschend und für den  
15 Fachmann nicht vorhersehbar, daß die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, mit Hilfe der erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel und des erfindungsgemäßen Verfahrens gelöst werden konnte. Vor allem überraschte, daß die neuen Rheologiehilfsmittel mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens in einfacher Weise und  
20 zuverlässig reproduzierbar hergestellt werden konnten.

Insbesondere überraschte, daß die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel eine besonders ausgeprägte Strukturviskosität aufwiesen, die diejenige von bekannten Rheologiehilfsmitteln übertraf, und  
25 außerordentlich breit anwendbar waren. Sie lieferten Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen, insbesondere aber Beschichtungsstoffe, mit einer besonders hohen Lager-, Transport- und Ringleitungsstabilität, die sich einfach applizieren ließen und auch an vertikalen Flächen keine oder nur eine sehr geringe Läuferneigung aufwiesen. Die hieraus  
30 hergestellten Beschichtungen wiesen einen hervorragend verlaufenden

keine Oberflächenstrukturen wie Orangenschalenhaut, Krater oder Nadelstiche auf. Die Beschichtungen waren hoch brillant.

Im Hinblick darauf, daß die Harnstoffderivate mit Hilfe von Monoaminen hergestellt wurden, deren reaktive Zentren sterisch abgeschirmt und daher reaktionsträger waren als nicht sterisch gehinderte Monoamine, sind diese Ergebnisse um so mehr überraschend. Denn eher war zu erwarten gewesen, daß diese Erschwerung der Reaktion der Aminogruppen mit den Isocyanatgruppen, die Bildung von Produkten mit weniger guten Eigenschaften bewirkt.

Das erfindungsgemäße Rheologiehilfsmittel enthält mindestens ein Harnstoffderivat.

Der Gehalt des erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittels an den Harnstoffderivaten kann breit variieren und richtet sich insbesondere nach dem rheologischen Verhalten, das die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen haben sollen. Vorzugsweise enthält das erfindungsgemäße Rheologiehilfsmittel die Harnstoffderivate in einer Menge von, bezogen auf das Rheologiehilfsmittel, 0,1 bis 10, bevorzugt 0,2 bis 9, besonders bevorzugt 0,3 bis 8, ganz besonders bevorzugt 0,4 bis 7 und insbesondere 0,5 bis 6 Gew.-%.

Zur Herstellung der erfindungsgemäß zu verwendenden Harnstoffderivate wird mindestens eine Verbindung (A) mit mindestens einer Isocyanatgruppe eingesetzt. Die Verbindung (A) wird aus der Gruppe, bestehend aus Monoisocyanaten und Polyisocyanaten, ausgewählt. Vorzugsweise sind die Polyisocyanate (A) Diisocyanate.

Beispiele geeigneter Monoisocyanate sind Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Heptyl-, Octyl-, Nonyl-, Decyl-, Undecyl-, Lauryl-, Cyclohexyl- oder Phenylisocyanat.

- 5 Beispiele geeigneter Diisocyanate (A) sind Tetramethylen-1,4-diisocyanat, Hexamethylen-1,6-diisocyanat, 2,2,4-Trimethylhexamethylen-1,6-diisocyanat, omega,omega'-Dipropyl-äther-diisocyanat, Cyclohexyl-1,4-diisocyanat, Cyclohexyl-1,3-diisocyanat, Cyclohexyl-1,2-diisocyanat, Dicyclohexylmethan-4,4'-diisocyanat, 1,5-Dimethyl-2,4-di(isocyanato-
- 10 methyl)-benzol, 1,5-Di-methyl-2,4-di(isocyanatoethyl)-benzol, 1,3,5-Trimethyl-2,4-di(isocyanatomethyl)-benzol, 1,3,5-Triethyl-2,4-di(isocyanatomethyl)-benzol, Isophorondiisocyanat, Dicyclohexyldimethylmethan-4,4'-diisocyanat, 2,4-Toluylendiisocyanat, 2,6-Toluylendiisocyanat, Diphenylmethan-4,4'-diisocyanat.

15

- Beispiele geeigneter Polyisocyanate (A) sind Triisocyanate wie Nonantriisocyanat (NTI) sowie Polyisocyanate (A) auf der Basis der vorstehend beschriebenen Diisocyanate und Triisocyanate (A), insbesondere Oligomere, die Isocyanurat-, Biuret-, Allophanat-,
- 20 Iminooxadiazindion-, Urethan-, Carbodiimid-, Harnstoff- und/oder Uretidiongruppen enthalten. Beispiele geeigneter Polyisocyanaten (A) dieser Art sowie Verfahren zu ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den Patentschriften und Patentanmeldungen CA 2,163,591 A 1, US 4,419,513 A, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A 1, US 4,801,675 A, EP 0
- 25 183 976 A 1, DE 40 15 155 A 1, EP 0 303 150 A 1, EP 0 496 208 A 1, EP 0 524 500 A 1, EP 0 566 037 A 1, US 5,258,482 A, US 5,290,902 A, EP 0 649 806 A 1, DE 42 29 183 A 1 oder EP 0 531 820 A 1 bekannt.

- Vorzugsweise werden die Oligomeren (A) von Hexamethylendiisocyanat
- 30 und von Isophorondiisocyanat verwendet.

Die vorstehend beschriebenen Oligomere (A) haben vorteilhafterweise eine NCO-Funktionalität von 2,0 - 5,0, vorzugsweise von 2,2 - 4,0, insbesondere von 2,5 - 3,8.

- 5 Außerdem kommen die hochviskosen Polyisocyanate (A), wie sie in der deutschen Patentanmeldung DE 198 28 935 A 1 beschrieben werden, sowie die aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 170 A 1, Spalte 2, Zeile 6 bis 34, Spalte 4, Zeile 16, bis Spalte 6, Zeile 62, bekannten Polyisocyanate (A) in Betracht. Ergänzend wird noch auf die  
10 internationalen Patentanmeldungen WO 00/31194, Seite 11, Zeile 30, bis Seite 12, Zeile 26, und WO 00/37520, Seite 5, Zeile 4, bis Seite 6, Zeile 27, verwiesen.

- Zur Herstellung der Harnstoffderivate werden die vorstehend  
15 beschriebenen Verbindungen (A) mit mindestens einem Reaktionspartner (B), ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus sterisch gehinderten primären und sekundären Monoaminen, umgesetzt.

- Vorzugsweise werden die sterisch gehinderten Monoamine (B) aus der  
20 Gruppe, bestehend aus aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und heteroaromatischen sterisch gehinderten primären Monoaminen sowie aliphatisch-aliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aliphatisch-aromatischen, aliphatisch-heteroaromatischen, cycloaliphatisch-cycloaliphatischen, cycloaliphatisch-aromatischen,  
25 cycloaliphatisch-heteroaromatischen, aromatisch-aromatischen, aromatisch-heteroaromatischen, heteroaromatisch-heteroaromatischen und gesättigten und ungesättigten heterocyclischen sterisch gehinderten sekundären Monoaminen (B), ausgewählt.

- 30 Ein primäres Monoamin (B) wird beispielsweise dann als aliphatisches oder cycloaliphatisches Monoamin (B) bezeichnet, wenn die Aminogruppe



direkt mit einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Rest verbunden ist. Diese Nomenklaturregel ist sinngemäß auf die anderen sterisch gehinderten primären Monoamine (B) anzuwenden.

- 5 Ein sterisch gehindertes sekundäres Monoamin (B) wird beispielsweise dann als aliphatisch-cycloaliphatisch oder cycloaliphatisch-aromatisch bezeichnet, wenn sein Stickstoffatom mit einem aliphatischen und einem cycloaliphatischen Rest oder mit einem cycloaliphatischen und einem aromatischen Rest verbunden ist. Diese Nomenklaturregel ist sinngemäß  
10 auf die anderen sterisch gehinderten sekundären Monoamine (B) anzuwenden.

Vorzugsweise werden die sterisch blockierenden Reste aus der Gruppe bestehend aus einbindigen, substituierten und unsubstituierten,  
15 aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und heteroaromatischen Resten sowie substituierten und unsubstituierten cycloaliphatischen, aromatischen und heteroaromatischen Ringen, die an eine polycyclische Grundstruktur anneliert sind, ausgewählt.

20 Beispiele geeigneter aliphatischer sterisch blockierender Reste sind Alkylreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, Pentyl, Amyl, Neopentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl und Decyl, insbesondere Methyl.

25 Beispiele geeigneter cycloaliphatischer sterisch blockierender Reste sind Cycloalkylreste mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, wie Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl, insbesondere Cyclohexyl.

30 Beispiele geeigneter aromatischer sterisch blockierender Reste sind Phenyl, Diphenyl und Naphthyl, insbesondere Phenyl.

Beispiele geeigneter heteroaromatischer sterisch blockierender Reste (Heteroaryl) sind Pyridinyl, Chinolinyl, Isochinolinyl, Acridinyl, Pyridazinyl, Pyrimidinyl, Pyrazinyl oder Triazinyl, insbesondere Pyridinyl und Triazinyl.

5

Wird eine Aminogruppe nur durch einen sterisch blockierenden oder hindernden Rest abgeschirmt, weist dieser mindestens zwei, vorzugsweise mindestens drei Kohlenstoffatome auf. Handelt es sich dabei um aliphatische Reste, sind diese vorzugsweise verzweigt.

- 10 Beispiele geeigneter Reste dieser Art sind Isopropyl, tert.-Butyl oder Neopentyl.

Beispiele geeigneter polycyclischer, insbesondere bicyclischer und tricyclischer, Grundstrukturen, an die mindestens ein cycloaliphatischer,

- 15 aromatischer und heteroaromatischer, insbesondere ein aromatischer, Ring derart anneliert ist, daß er die Aminogruppe sterisch blockiert, sind Naphthalin, Chinolin, Isochinolin, Acridinyl, Anthracen oder Phenanthren, insbesondere Naphthalin.

- 20 Die primären und sekundären sterisch gehinderten Monoamine (B) können insbesondere in ihren Grundsystemen und/oder in ihren sterisch blockierenden Resten Substituenten tragen, die von den vorstehend beschriebenen einbindigen organischen Resten verschieden sind. Durch den Einbau von Substituenten können die Eigenschaften der
- 25 Harnstoffderivate und damit der erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel gezielt variiert werden.

Vorzugsweise sind die Substituenten inert. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bedeutet »inert«, daß die betreffenden Substituenten unter den

- 30 Bedingungen der Umsetzung von (A) mit (B) keine oder im Vergl ich zu

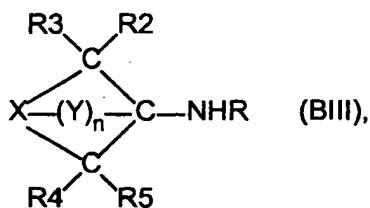
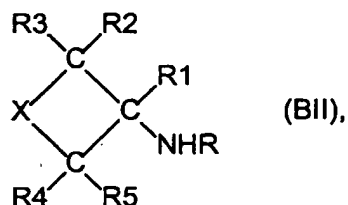
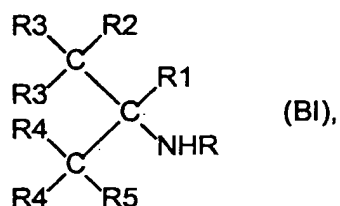
der Reaktion der Aminogruppen mit den Isocyanatgruppen nur sehr langsame Reaktionen eingehen und/oder initiieren.

Vorzugsweise werden die Substituenten aus der Gruppe, bestehend aus

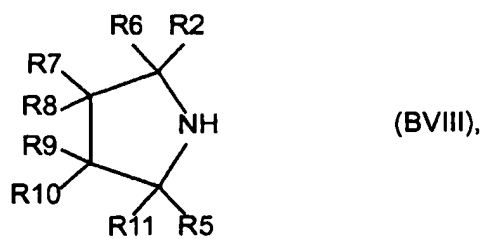
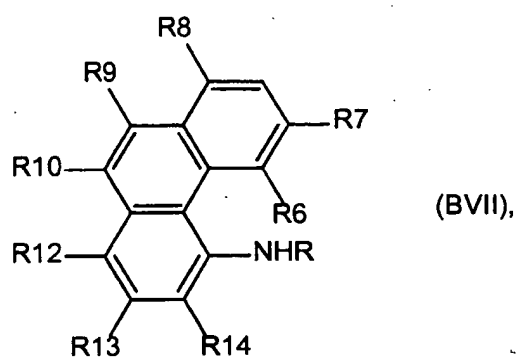
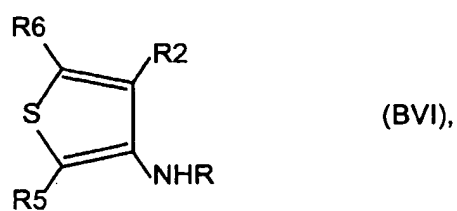
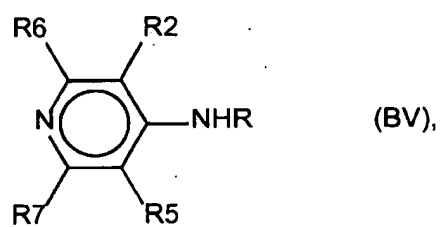
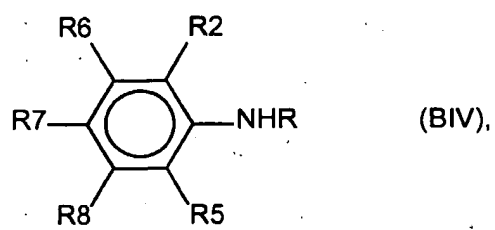
- 5 Fluor-, Chlor- und Bromatomen sowie Hydroxyl-, Nitril-, Nitro-, Ether- und Carbonsäure-, Sulfonsäure- und Phosphonsäureester, ausgewählt.

Besonders bevorzugt tragen die Harnstoffderivate keine Substituenten.

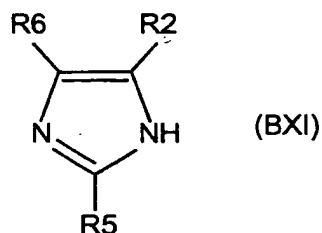
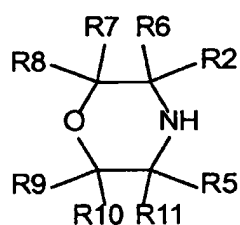
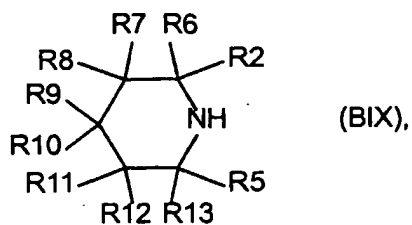
- 10 Bevorzugt werden die vorstehend beschriebenen Monoamine (B) aus der Gruppe, bestehend aus den Monoaminen der allgemeinen Formeln (B I) bis (B XI) ausgewählt:



11



12



5

10

worin der Index n in der allgemeinen Formel (B III) und die Variablen in den allgemeinen Formeln (B I) bis (B XI) die folgende Bedeutung haben:

15

B I:

R	Wasserstoffatom,	Alkyl	mit	1	bis	10
	Kohlenstoffatomen,	Cycloalkyl	mit	4	bis	8
	Kohlenstoffatomen,	Aryl	mit	6	bis	12

20

Kohlenstoffatomen, Het roaryl mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere die vorstehend beschriebenen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und heteroaromatischen Reste;

5 R1, R3

und R4

wie R oder inerte Substituent, bevorzugt die vorstehend beschriebenen inerten Substituenten, insbesondere Fluor-, Chlor- und Bromatome sowie Nitril-, Nitro-, Ether- und Carbonsäure-, Sulfonsäure- und Phosphonsäureester;

10

R2 und R5

unabhängig voneinander wie R, ausgenommen Wasserstoffatom, es sei denn R2 oder R5 steht für einen Rest R mit mindestens zwei, bevorzugt mindestens drei Kohlenstoffatomen;

15

B II:

R und R2

bis R5

unabhängig voneinander die bei B I angegebene Bedeutung, insbesondere R2 und R5 = Alkyl, vorzugsweise Methyl, und R3 und R4 = Wasserstoffatome;

20

R1

die bei B I angegebene Bedeutung;

X

zweibindiger, aliphatischer, substituierter oder unsubstituierter, mindestens ein Heteroatom oder kein Heteroatom enthaltender Rest, vorzugsweise Methylen, Ethylen (Dimethylen), Trimethylen, Tetramethylen, 1-Oxaethan-1,2-diyl oder 2-Oxapropan-1,3-diyl, bevorzugt Methylen, Dimethylen oder Trimethylen, insbesondere Trimethylen;

25

30

B III:

	R und R2	
	bis R5	unabhängig voneinander die bei B I angegebene Bedeutung;
	X	die bei B II angegebene Bedeutung;
5	Y	zweibindiger Rest X mit der bei B II angegebene Bedeutung;
	n	1 oder 2;
	B IV:	
10	R, R2 und	
	R5	unabhängig voneinander die bei B I angegebene Bedeutung;
	R6 bis R8	unabhängig voneinander die bei B I für R1 angegebene Bedeutung oder R6 und R7 und R7 und
15		R8 cyclisch miteinander verknüpft;
	B V:	
	R, R2 und	
	R5	unabhängig voneinander die bei B I angegebene Bedeutung;
20	R6 und R7	unabhängig voneinander die bei B IV angegebene Bedeutung;
	B VI:	
	R, R2 und	
25	R5	unabhängig voneinander die bei B I angegebene Bedeutung;
	B VII:	
30	R	die bei B I angegebene Bedeutung;

R6 bis R13 unabhängig voneinander die bei B I für R1 angegebene Bedeutung oder R6 und R7, R7 und R8, R8 und R9, R9 und R10, R10 und R11, R11 und R12 und/oder R12 und R13 cyclisch miteinander verknüpft;

5

## B VIII:

R2 und R5 unabhängig voneinander die bei B I angegebene Bedeutung;

10

R 6 bis R11 unabhängig voneinander die bei B I für R 1 angegebene Bedeutung oder R6 und R7, R7 und R8, R8 und R9, R9 und R10, R10 und R11, R6 und R8, R6 und R9, R6 und R10, R6 und R11, R7 und R9, R7 und R10, R7 und R11, R8 und R10 und/oder R8 und R11 und/oder, sofern R2 verschiedenen von R5, R9 und R11 cyclisch miteinander verknüpft;

15

## B IX:

R2 und R5 unabhängig voneinander die bei B I angegebene Bedeutung;

20

R 6 bis R13 unabhängig voneinander die bei B I für R 1 angegebene Bedeutung oder R6 und R7, R7 und R8, R8 und R9, R9 und R10, R10 und R11, R11 und R12 und/oder R12 und R13, R6 und R8, R6 und R9, R6 und R10, R6 und R11, R6 und R12, R6 und R13, R7 und R9, R7 und R10, R7 und R11, R7 und R12, R7 und R13, R8 und R10, R8 und R11, R8 und R12, R8 und R13 und/oder, sofern R2 verschieden von R5, R9 und R11, R9 und R12 und/oder R9 und R13 cyclisch miteinander verknüpft;

25

30

## B X:



R2 und R5 unabhängig voneinander die bei B I angegebene Bedeutung;

R6 bis R11 unabhängig voneinander die bei B I für R 1 angegebene Bedeutung oder R6 und R7, R7 und R8, R8 und R9, R9 und R10, R10 und R11, R6 und R8, R6 und R9, R6 und R10, R6 und R11, R7 und R9, R7 und R10, R7 und R11, R8 und R10 und/oder R8 und R11 und/oder, sofern R2 verschieden von R5, R9 und R11 cyclisch miteinander verknüpft;

B XI:

R2 und R5 unabhängig voneinander die bei B I angegebene Bedeutung;

R6 die bei B I für R1 angegebene Bedeutung.

Beispiele geeigneter Monoamine (B) der allgemeinen Formeln (B I) bis (B XI) sind 3-Amino-2,2,4,4-tetramethyl-pentan, 2-Amino-1,1,3,3-tetraphenylpropan, 1-Amino-2,2,6,6-tetramethylcyclohexan, 2,6-Dimethylcyclohexylamin, 2-tert.-Butylcyclohexylamin, 1-Amino-2,6-dimethyloxan, 3-Amino-2,4-dimethyl-tetrahydrofuran, 1-Amino-2,6-diphenyl-norbornan, 1-Amino-2,6-diphenyl-bicyclo[2.2.2]octan, 2,6-Dimethylanilin, 2,6-Diethylanilin, 4-Chlor-2,6-dimethylanilin, 2-Ethylanilin, 2-Isopropylanilin, 2-tert.-Butylanilin, 4-Amino-3,5-diethylpyridin, 3-Amino-2,4-dimethylthiophen, 4-Amino-5-methylphenanthren, 2,5-Dimethylazetidin, 2,6-Dimethylazinan, 2,6-Dimethylmorpholin, oder 2,5-Dimethylimidazol, insbesondere 2,6-Dimethylcyclohexylamin.

Vorzugsweise werden die Ausgangsprodukte (A) und (B) in solchen Mengen miteinander umgesetzt, daß das Äquivalentverhältnis von Isocyanatgruppen in (A) zu den isocyanatreaktiven Gruppen in (B) b i 2 : 1 bis 1 : 2, bevorzugt 1,8 : 1 bis 1 : 1,8, besonders b vorzuzug 1,6 : 1 bis 1 :

1,6, ganz besonders bevorzugt 1,4 : 1 bis 1 : 1,4 und insbesondere 1,2 : 1 bis 1 : 1,2 liegt.

Die vorstehend beschriebenen Ausgangsprodukte (A) einerseits und (B) 5 andererseits können für die Umsetzung beliebig kombiniert werden. Besonders vorteilhafte Harnstoffderivate und erfindungsgemäße Rheologiehilfsmittel resultieren, wenn (A) mindestens ein Diisocyanat ist und (B) mindestens ein Monoamin ist.

10 Neben den vorstehend beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden sterisch gehinderten Monoaminen und Polyaminen (B) können auch noch Wasser sowie übliche und bekannte Monoamine und Polyamine in untergeordneten Mengen für die Reaktion mit den Mono- und Polyisocyanaten (A) eingesetzt werden. »Untergeordnete Mengen« 15 bedeutet, daß nur solche Mengen an Wasser und/oder üblichen und bekannten Monoaminen und Polyaminen verwendet werden, daß das Eigenschaftsprofil der betreffenden erfindungsgemäß zu verwendenden Harnstoffderivate in erster Linie von den erfindungsgemäß zu verwendenden sterisch gehinderten Monoaminen (B) bestimmt wird.

20

Beispiele geeigneter üblicher und bekannter Monoamine sind aus den deutschen Patentanmeldungen DE 199 24 172 A 1, Seite 3, Zeilen 3 bis 10, oder DE 199 24 171 A 1, Seite 3, Zeilen 35 bis 42, oder den internationalen Patentanmeldungen WO 00/31194, Seite 11, Zeilen 14 bis 25 29, und WO 00/37520, Seite 3, Zeile 15, bis Seite 4, Zeile 5, bekannt. Besonders bevorzugt werden Methoxypropylamin, Benzylamin und/oder n-Hexylamin verwendet.

Die üblichen und bekannten Polyamine können aus der Gruppe der 30 aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen, aliphatisch-aromatischen, cycloaliphatisch-aromatischen und aliphatisch-cycloaliphatischen

Polyamine ausgewählt werden. Vorzugsweise enthalten die Polyamine primäre oder primäre und sekundäre Aminogruppen. Die vorstehend aufgeführten Nomenklaturregeln sind hier sinngemäß anzuwenden.

- 5 Vorzugsweise können die üblichen und bekannten Polyamine aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen und cycloaliphatischen Polyaminen, ausgewählt werden. Beispiele geeigneter üblicher und bekannter Polyamine sind aus der internationalen Patentanmeldung WO 00/37520, Seite 4, Zeilen 6 bis 19, oder aus der Deutschen Patentschrift DE 23 59  
10 923, Spalte 5, Zeile 55, bis Spalte 6, Zeile 27, und Spalte 7, Zeilen 35 bis 61, bekannt.

Vorzugsweise erfolgt die Umsetzung von (A) mit (B) in einem organischen Medium, wobei Mengen an (A) und (B) angewandt werden, daß der  
15 vorstehend beschriebene Gehalt an Harnstoffderivaten in den erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmitteln resultiert.

Das organische Medium kann mindestens ein organisches Lösemittel enthalten. Vorzugsweise werden die organischen Lösemittel aus den in D.  
20 Stoye und W. Freitag (Editors), »Paints, Coatings and Solvents«, Second, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, »14.9. Solvent Groups«, Seiten 327 bis 373, beschriebenen Lösemitteln ausgewählt.

- 25 Darüber hinaus kann das organische Medium mindestens eine Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit mit aktinischer Strahlung (Dual-Cure) härtbaren, niedermolekularen, oligomeren und polymeren Verbindungen, enthalten.

Vorzugsweise werden die niedermolekularen Verbindungen aus der Gruppe, bestehend aus thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktivverdünnern und thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Vernetzungsmitteln, und die oligomeren und  
5 polymeren Verbindungen aus der Gruppe, bestehend aus statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammartig aufgebauten, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual-Cure) härtbaren (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren, sowie  
10 Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen, ausgewählt.

Wesentlich für die Auswahl ist, daß die vorstehend beschriebenen organischen Lösemittel und Verbindungen nicht die Umsetzung zwischen den Ausgangsprodukten (A) und (B) stören, indem sie etwa rascher mit  
15 den Polyisocyanaten (A) reagieren als die Monomeren (B).

Beispiele geeigneter thermisch härtbarer Reaktivverdünner werden in den deutschen Patentanmeldungen DE 198 09 643 A 1, DE 198 40 605 A 1 oder DE 198 05 421 A 1 und Beispiele geeigneter mit aktinischer  
20 Strahlung härtbarer Reaktivverdünner in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Stuttgart, New York, 1998, Seiten 491 und 492, beschrieben.

Hier und im folgenden ist unter aktinischer Strahlung elektromagnetische Strahlung, wie nahes Infrarot (NIR), sichtbares Licht, UV-Strahlung und  
25 Röntgenstrahlung, insbesondere UV-Strahlung, und Korpuskularstrahlung, wie Elektronenstrahlung, zu verstehen.

Beispiele geeigneter thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbarer Vernetzungsmittel sind Aminoplastharze, wie sie  
30 beispielsweise in Römpp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, Seite 29, »Aminoharze«, dem Lehrbuch »Lackadditive« von

Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 242 ff., dem Buch „Paints, Coatings and Solvents“, second completely revised edition, Edit. D. Stoye und W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, Seiten 80 ff., den Patentschriften US 4 710 542 A oder EP 0 245  
5 700 A 1 sowie in dem Artikel von B. Singh und Mitarbeiter "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, Band 13, Seiten 193 bis 207, beschrieben werden; Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie  
10 beispielsweise in der Patentschrift DE 196 52 813 A 1 beschrieben werden; Epoxidgruppen enthaltende Verbindungen oder Harze, wie sie beispielsweise in den Patentschriften EP 0 299 420 A 1, DE 22 14 650 B 1, DE 27 49 576 B 1, US 4,091,048 A oder US 3,781,379 A beschrieben werden; überschüssige Polyisocyanate (A), wie sie vorstehend  
15 beschrieben werden; vollständig blockierte Polyisocyanate (A); vollständig blockierte Isocyanato(meth)acrylate gemäß der europäischen Patentanmeldung EP 0 928 800 A 1, wie sie in der nicht vorveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE 100 41 635.7 beschrieben werden; und/oder Tris(alkoxycarbonylamino)triazine, wie sie  
20 aus den Patentschriften US 4,939,213 A, US 5,084,541 A, US 5,288,865 A oder EP 0 604 922 A bekannt sind.

Beispiele geeigneter (Co)Polymerisate, Polyadditionsharze und Polykondensationsharze sind beispielsweise aus der deutschen  
25 Patentanmeldung DE 199 24 172 A 1, Seite 3, Zeile 33, bis Seite 5, Zeile 21, der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 171 A 1, Seite 5, Zeile 48, bis Seite 7, Zeile 37, oder der deutschen Patentanmeldung DE 199 08 013 A 1, Spalte 5, Zeile 44, bis Spalte 8, Zeile 65 und Spalte 9, Zeilen 25 bis 67, bekannt.

Di Harnstoffderivate können in der Gegenwart mindestens eines grenzflächenaktiven Stoffs hergestellt werden.

Grenzflächenaktive Stoffe sind Verbindungen, die - in einer Flüssigkeit  
5 gelöst oder dispergiert - an einer Grenzfläche bevorzugt absorbiert werden  
und dadurch die Grenzflächenspannung oder im Falle von flüssigen  
Systemen die Oberflächenspannung herabsetzen. Die Moleküle der  
grenzflächenaktiven Stoffe besitzen wenigstens eine Gruppe, die eine  
Affinität zu Oberflächen mit ausgesprochener Polarität hat, sowie einen  
10 Rest, der wenige Affinität zu Wasser zeigt (vgl. Römpp Lexikon Lacke und  
Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998,  
»Grenzflächenaktive Stoffe«, Seite 271).

Vorzugsweise werden die grenzflächenaktiven Stoffe aus der Gruppe,  
15 bestehend aus ionischen und nichtionischen, niedermolekularen und  
oligomeren und hochmolekularen Tensiden ausgewählt. Beispiele  
geeigneter Tenside dieser Art werden beispielsweise in Römpp Lexikon  
Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998,  
»Tenside«, Seite 557, und »Niotenside«, Seite 410, beschrieben.

20

Bevorzugt werden Netzmittel i. S. der Definition von Römpp Lexikon Lacke  
und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998  
»Netzmittel (Benetzungsmittel)«, Seite 409, verwendet.

25 Geeignete Netzmittel werden in Johan Bieleman, »Lackadditive«, Wiley-  
VCH, Weinheim, New York, 1998, »4 Grenzflächenaktive Verbindungen«,  
Seite 69 bis 100, insbesondere »4.1.4 Chemische Zusammensetzung der  
Netz- und Dispergiermittel«, Seiten 87 bis 92, und »4.1.8  
Handelsprodukte«, Seite 100, oder in der deutschen Patentanmeldung DE  
30 199 24 171 A 1, Seite 2, Zeile 63, bis Seite 3, Zeile 24, beschrieben.

Gut geeignete Netzmittel sind beispielsweise die Handelsprodukte

- 5       -     Texaphor ® 963 der Firma Cognis (niedermolekulares Elektroneutralsalz eine Polycarbonsäure mit Aminderivaten, 50prozentig in höheren Aromaten),
- Texaphor ® 3112 der Firma Cognis (hochmolekulares Polyurethan, 50prozentig in Xylol / Butylacetat 2:3),
- 10   -     Disperbyk ® 110 der Firma Byk Chemie (anionisches Copolymerisat mit sauren Gruppen, Säurezahl: 53 mg KOH/g, 50prozentig in Methoxypropylacetat / Alkylbenzol 1:1),
- Disperbyk ® 161 der Firma Byk Chemie (hochmolekulares Polyurethan, Aminzahl: 11 mg KOH/g, 30prozentig in Methoxypropylacetat / Butylacetat 6:1),
- 15       -     Disperbyk ® 166 der Firma Byk Chemie (hochmolekulares Polyurethan, Aminzahl: 20 mg KOH/g, 30prozentig in Butylacetat / Methoxypropylacetat 4:1),
- 20       -     Efka ® 4163 der Firma Efka (hochmolekulares Polyurethan, Aminzahl: 11 mg KOH/g, 30prozentig in Methoxypropylacetat / Butylacetat 6:1) und
- 25       -     Efka ® 4047 der Firma Efka (hochmolekulares Polyurethan, Aminzahl 10 bis 20 mg KOH/g, 35prozentig in Butylacetat/Methoxypropylacetat/sekundär-Butanol).

30 Vorzugsweise werden die Netzmittel in einer Menge von 0,1 bis 15, bevorzugt 0,2 bis 13, besonders bevorzugt 0,3 bis 12, ganz besonders

bevorzugt 0,4 bis 11 und insbesondere 0,5 bis 10 G w.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Netzmittel und Ausgangsprodukten (A) und (B), eingesetzt.

- 5 Die Umsetzung der Ausgangsprodukte (A) und (B) bietet keine methodischen Besonderheiten, sondern wird beispielsweise, wie in der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 171 A 1, Seite 5, Zeilen 35 bis 40, der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 172 A 1, Seite 3, Zeilen 22 bis 27, oder der internationalen Patentanmeldung WO 00/31194, Seite 12, 10 Zeile 23, bis Seite 13, Zeile 19, beschrieben, durchgeführt. Die Umsetzung in der Gegenwart von beispielsweise Aminoplastharzen erfolgt, wie in der internationalen Patentanmeldung WO 00/37520, Seite 6, Seite 29, bis Seite 8, Zeile 14, und Seite 9, Zeile 28, bis Seite 10, Zeile 32, beschrieben.

15

- Für die Herstellung der Harnstoffderivate und der erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel im Tonnenmaßstab ist das aus der deutschen Patentanmeldung DE 199 03 283 A 1 bekannte kontinuierliche Verfahren, bei dem ein In-line-Dissolver als Mischaggregat verwendet wird, von 20 Vorteil. Dabei kann das Gewichtsverhältnis von vorstehend beschriebener Verbindung zu den Harnstoffderivaten 100 : 1, vorzugsweise 90 : 1, bevorzugt 80 : 1, besonders bevorzugt 70 : 1, ganz besonders bevorzugt 60 : 1 und insbesondere 50 : 1 betragen.

- 25 Außer den vorstehend beschriebenen erfindungsgemäß zu verwendenden Harnstoffderivaten und den übrigen Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel noch mindestens eine modifizierte, pyrogene Kieselsäure, wie sie beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung DE 199 24 172 A 1, Seite 3, Zeilen 28 bis 32, 30 beschrieben wird, enthalten.



Die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel weisen in besonders ausgeprägtes strukturviskoses Verhalten auf.

Die erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel sind außerordentlich breit  
5 anwendbar und insbesondere hervorragend zur Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und Dichtungsmassen geeignet. Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen können physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit mit aktinischer Strahlung (Dual-Cure)  
10 härter sein.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen können außer dem erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittel beispielsweise die in der deutschen Patentanmeldung  
15 DE 199 24 171 A 1, Seite 5, Zeile 47, bis Seite 9, Zeile 32, im Detail beschriebenen Bestandteile enthalten. Die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen können durch das in dieser deutschen Patentanmeldung auf Seite 9, Zeilen 33 bis 54, beschriebene Verfahren hergestellt werden. Beispiele geeigneter Substrate und  
20 Beschichtungsverfahren werden ebenfalls in der deutschen Patentanmeldung auf Seite 9, Zeile 55, bis Seite 10, Zeile 23, beschrieben. Beispiele geeigneter Verfahren für die thermische Härtung und die Härtung mit aktinischer Strahlung sind beispielsweise aus der internationalen Patentanmeldung WO 98/40170, Seite 17, Zeile 18, bis  
25 Seite 19, Zeile 20, oder der deutschen Patentanmeldung DE 198 18 713 A 1, Spalte 10, Seite 31, bis Spalte 11, Zeile 33, bekannt.

Die erfindungsgemäßen strukturviskosen Beschichtungsstoffe werden insbesondere als Klarlacke und/oder als farb- und/oder effektgebende  
30 Beschichtungsstoff für die Herstellung von Klarlackierungen sowie ein- und mehrschichtiger, farb- und/oder effektgebender, elektrisch leitfähiger,

magnetisch abschirmender und/oder fluoreszierender Beschichtungen verwendet.

Die Stabilität der erfindungsgemäßen strukturviskosen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen unter statischen und dynamischen Bedingungen, insbesondere die Ringleitungsstabilität, sowie das Ablaufverhalten bei der Applikation und der Härtung sind hervorragend.

10 Demnach sind die erfindungsgemäßen strukturviskosen Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen hervorragend für die Beschichtung, das Verkleben und das Abdichten von Kraftfahrzeugkarosserien, Teilen von Kraftfahrzeugkarosserien, Kraftfahrzeugen im Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und  
15 Außenbereich, Türen, Fenstern und Möbeln sowie für das Lackieren, Verkleben und Abdichten im Rahmen der industriellen Lackierung beispielsweise von Kleinteilen, wie Muttern, Schrauben, Felgen oder Radkappen, von Coils, Container, Emballagen, elektrotechnischen Bauteilen, wie Motorwicklungen oder Transformatorwicklungen, und von  
20 weißer Ware, wie Haushaltsgeräte, Heizkessel und Radiatoren, geeignet.

Die aus den erfindungsgemäßen strukturviskosen Beschichtungsstoffen hergestellten erfindungsgemäßen Beschichtungen sind hart, kratzfest, witterungsstabil, chemikalienstabil und vor allem von einer außerordentlich  
25 hohen Brillanz.

Die aus den erfindungsgemäßen strukturviskosen Klebstoffen hergestellten Klebschichten verbinden auf Dauer die unterschiedlichsten hiermit verklebten Substrate. Es tritt auch unter klimatisch extremen  
30 Bedingungen und/oder stark schwankenden Temperaturen kein Verlust der Klebkraft ein.

Die aus den erfindungsgemäßen strukturviskosen Dichtungsmassen hergestellten Dichtungen dichten die hiermit abgedichteten Substrate auch in der Gegenwart stark aggressiver Chemikalien auf Dauer ab.

5

Somit sind die mit den erfindungsgemäßen Beschichtungen beschichteten, mit den erfindungsgemäßen Klebschichten verklebten und/oder mit den erfindungsgemäßen Dichtungen abgedichteten Substrate von einer außerordentlich langen Lebensdauer und einem  
10 besonders hohen Gebrauchswert, was sie bei der Herstellung und Anwendung besonders wirtschaftlich macht.

### **Beispiele und Vergleichsversuche**

#### **15 Herstellbeispiel 1**

##### **Die Herstellung der Lösung eines thermisch härtbaren Methacrylatcopolymerisats 1**

20 In einem geeigneten Reaktor, ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung und die Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflusskühler, wurden 813 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 158 - 172°C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140  
25 °C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140 °C wurden eine Monomermischung aus 483 Gewichtsteilen n-Butylmethacrylat, 663 Gewichtsteilen Styrol, 337 Gewichtsteilen Hydroxyethylmethacrylat und 31 Gewichtsteilen Methacrylsäure innerhalb von 4 Stunden, und eine Initiatorlösung von 122 Gewichtsteilen t-Butylperethylhexanoat in 46  
30 Gewichtsteilen des beschriebenen aromatischen Lös mittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den Reaktor dosiert. Mit der Dosierung

der Monomermischung und der Initiatoranlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiatordosierung wurde die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140 °C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende Polymerlösung hatte einen  
5 Feststoffgehalt von 65%, bestimmt in einem Umluftofen (1 h bei 130 °C).

Die Lösung des Methacrylatcopolymerisats 1 wurde als organisches Medium zur Herstellung des erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittels des Beispiels 2 verwendet.

10

### **Herstellbeispiel 2**

#### **Die Herstellung der Lösung eines thermisch härtbaren Methacrylatcopolymerisats 2**

15

In einem geeigneten Reaktor, ausgestattet mit einem Rührer, zwei Tropftrichtern für die Monomermischung resp. Initiatorlösung, Stickstoffeinleitungsrohr, Thermometer und Rückflusskühler, wurden 897 Gewichtsteile einer Fraktion aromatischer Kohlenwasserstoffe mit einem  
20 Siedebereich von 158 - 172°C eingewogen. Das Lösemittel wurde auf 140 °C aufgeheizt. Nach Erreichen von 140 °C wurden eine Monomermischung aus 487 Gewichtsteilen (entsprechend 34 Gew.-%, bezogen auf die Monomermischung) t-Butylacrylat, 215 Gewichtsteile (entsprechend 15 Gew.-%, bezogen auf die Monomermischung) n-  
25 Butylmethacrylat, 143 Gewichtsteile (10 Gew.-%, bezogen auf die Monomermischung) Styrol, 572 Gewichtsteile (40 Gew.-%, bezogen auf die Monomermischung) Hydroxypropylmethacrylat und 14 Gewichtsteile (1 Gew.-%, bezogen auf die Monomermischung) Acrylsäure innerhalb von 4  
Stunden, und eine Initiatorlösung von 86 Gewichtsteilen t-  
30 Butylperethylhexanoat in 86 Gewichtsteilen des beschriebenen aromatischen Lösemittels innerhalb von 4,5 Stunden gleichmäßig in den

- Reaktor dosiert. Mit der Dosierung der Monomermischung und der Initiatoranlösung wurde gleichzeitig begonnen. Nach Beendigung der Initiatoranlösung wurde die Reaktionsmischung zwei weitere Stunden auf 140 °C gehalten und danach abgekühlt. Die resultierende mit einer
- 5 Mischung aus 1-Methoxypropylacetat-2, Butylglykolacetat und Butylacetat verdünnte Polymerlösung hatte einen Feststoffgehalt von 54%, bestimmt in einem Umluftofen (1 h bei 130 °C), eine Hydroxylzahl von 155 mg KOH/g Festkörper, eine Säurezahl von 10 mg KOH/g Festkörper und eine Viskosität von 23 dPas (gemessen an einer 60%igen Anlösung der
- 10 Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel, unter Verwendung eines ICI Platte-Kegel Viskosimeters bei 23 °C). Das Methacrylatcopolymerisat 2 wies eine Glasübergangstemperatur T<sub>g</sub> von 67 °C auf.
- 15 Das Methacrylatcopolymerisat 2 wurde als Bindemittel verwendet.

### Herstellbeispiel 3

#### 20 Die Herstellung der Lösung eines thermisch härtbaren Methacrylatcopolymerisats 3

Herstellbeispiel 2 wurde wiederholt, nur daß anstelle der dort eingesetzten Monomermischung eine Monomermischung aus, bezogen auf die Monomermischung

25

- 23 Gew.-% 2-Ethylhexylmethacrylat,
- 11,1 Gew.-% 2-Ethylhexylacrylat,
- 30 - 19,25 Gew.-% n-Butylmethacrylat,

- 46,1 G w.-% Hydroxypropylmethacrylat und
- 0,25 Gew.-% Acrylsäure

5 verwendet wurde. Die Polymerlösung hatte einen Feststoffgehalt von 65%,  
bestimmt in einem Umluftofen (1 h bei 130 °C), eine Hydroxylzahl von 179  
mg KOH/g Festkörper, eine Säurezahl von 10 mg KOH/g Festkörper und  
eine Viskosität von 7 dPas (gemessen an einer 60%igen Anlösung der  
Polymerlösung in dem beschriebenen aromatischen Lösemittel, unter  
10 Verwendung eines ICI Platte-Kegel Viskosimeters bei 23 °C).

Das Methacrylatcopolymerisat 3 wurde als Bindemittel verwendet.

#### Herstellbeispiel 4

15

#### Die Herstellung eines Vernetzungsmittels auf Polyisocyanatbasis

Das Vernetzungsmittel wurde durch Vermischen von

- 20 - 54,8 Gewichtsteilen einer 90 %igen Anlösung des Trimeren vom  
Isocyanurattyp des Hexamethylendiisocyanats in  
Solventnaphtha/Butylacetat 1 : 1 (Desmodur ® N 3390 der Firma  
Bayer AG),
  - 25 - 35,2 Gewichtsteilen des Trimeren vom Isocyanurattyp des  
Isophorondiisocyanats (Desmodur ® Z4470, 70 %ig, der Firma  
Bayer AG) und
  - 10 Gewichtsteilen Butylacetat
- 30 hergestellt.

### Beispiel 1 und Vergleichsversuch V1

#### Die Herstellung des erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittels 1 und 5 des nicht erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittels V1

##### Beispiel 1:

In einer innenlackierten Dose geeigneter Größe wurden 24 Gewichtsteile 2,6-Dimethylcyclohexylamin und 480 Gewichtsteile Butylacetat  
10 vorgemischt und mit einem Dissolver homogenisiert. Zur dieser Vorlage wurden unter Dissolvern eine Lösung von 15,8 Gewichtsteilen Hexamethylendiisocyanat und 102 Gewichtsteilen Butylacetat während zwei Minuten zudosiert. Die resultierende Reaktionsmischung wurde während zehn Minuten mit einem Dissolver dispergiert.

15

##### Vergleichsversuch V1:

Beispiel 1 wurde wiederholt, nur daß 2,6-Dimethylcyclohexylamin gegen eine äquivalente Menge an Benzylamin ausgetauscht wurde.

20 In der Tabelle 1 wird das strukturviskose Verhalten des Rheologiehilfsmittels 1 mit dem des Rheologiehilfsmittels V1 verglichen. Der Vergleich zeigt, daß das erfindungsgemäße Rheologiehilfsmittel 1 ein ausgeprägteres strukturviskoses Verhalten hat als das nicht erfindungsgemäße Rheologiehilfsmittel V1.

25

**Tabelle 1: Das strukturviskose Verhalten der Rheologiehilfsmittel 1 und V1**

Beispiel und 30 Vergleichsversuch	Viskosität (mPas) bei:			
	Schergfälle (1/s):			
	1	10	100	1.000

---

1		4.010	1.560	254,5	28,7
5	V1	3.500	1.090	388	66,7

---

## Beispiel 2

10

### Die Herstellung des erfindungsgemäßen Rheologiehilfsmittels 2

In einem Becherglas geeigneter Größe wurden 480 Gewichtsteile der Lösung des Methacrylatcopolymerisats 1 des Herstellbeispiels 1 und 11,6 Gewichts-  
 15 teile 2,6-Dimethylcyclohexylamin vorgelegt vorgelegt. Zur Vorlage wurden unter starkem Rühren mit einem Labordissolver 7,6 Gewichts-  
 teile Hexamethyldiisocyanat innerhalb von 5 Minuten zudosiert. Die Reaktionsmischung wurde noch während 15 Minuten intensiv gerührt. Das resultierende Rheologiehilfsmittel 2 hatte einen  
 20 Feststoffgehalt von 66 Gew.-%, bestimmt in einem Umluftofen (1 h bei 130 °C).

Das erfindungsgemäße Rheologiehilfsmittel 2 wies ein hervorragendes strukturviskoses Verhalten auf.

25

### Beispiel 3 und Vergleichsversuch V2

Die Herstellung eines erfindungsgemäßen und einer erfindungsgemäßen Klarlackierung (Beispiel 3) sowie eines nicht  
 30 erfindungsgemäßen Zweikomponentenklarlacks und einer nicht erfindungsgemäßen Klarlackierung (Vergleichsversuch V2)



Der erfindungsgemäße (Beispiel 3) und der nicht erfindungsgemäße (Vergleichsversuch V2) Zweikomponentenklarlack wurden durch Vermischen und Homogenisieren der in der Tabelle 2 aufgeführten Bestandteile hergestellt. Bei dem Vergleichsversuch V2 wurde ein handelsübliches Rheologiehilfsmittel, enthaltend ein Harnstoffderivat auf der Basis von Benzylamin, verwendet.

**Tabelle 2: Stoffliche Zusammensetzung der Zweikomponentenklarlacke des Beispiels 3 und des Vergleichsversuchs V2 und ihre Eigenschaften**

	Bestandteil	Beispiel	Vergleichsversuch
15		3	V2
<hr/>			
	<u>Bindemittelkomponente:</u>		
20	Methacrylatcopolymerisat 3 des Herstellbeispiels 3	50	50
	Setalux ® 81753 der Firma Akzo (handelsübliches Rheologie-		
25	hilfsmittel	-	16
	erfindungsgemäßes Rheologie-		
	hilfsmittel 2 des Beispiels 2	16	-
30	Methacrylatcopolym risat 2 des Herst llbeispiels 2	10	10

33

	GB Ester (Glykolsäurebutylester)	5	5
5	Tinuvin ® 400 (handelsüblicher UV-Absorber)	1,2	1,2
	Butylglykolacetat	5,9	5,9
10	Tinuvin ® 292 (handelsüblicher reversibler Radikalfänger)	1	1
	Butanol	1,6	1,6
15	Byk ® ES 80 (handelsübliches Netz-Mittel)	0,2	0,2
	Xylol	1,6	1,6
20	Dibasicester (handelsübliches Gemisch der Dimethylester der Glutar-, Adipin- und Sebacinsäure)	2	2
25	Byk ® 325 (handelsübliches Verlaufsmittel)	0,2	0,2
	Butylglykolacetat	5,3	5,3

Vernetzungsmittelkomponente:

30

Vernetzungsmittel gemäß

		34	
	Herstellbeispiel 4	50	50
	Zugabe von Butylacetat zur Einstellung der Spritzviskosität		
5	von 25 bis 27 s im DIN-4-Aus- laufbecher bei 23°C (in Gew.-%)	4,5	4,2
	<u>Eigenschaften:</u>		
10	Originalviskosität im DIN-4-Auslauf- Becher bei 23°C	38	34
	Festkörpergehalt bei Spritzviskosität (1 Stunde / 125°C)	46,3	47,1
15	Lufteinschlüsse nach Einstellung der Spritzviskosität	keine	keine
	Strukturviskoses Verhalten bei		
20	Schergefälle 10 1/s	200	116
	Schergefälle 1.000 1/s	88	84

---

25 Der erfindungsgemäße Zweikomponentenklarlack des Beispiels 3 wies eine ausgeprägtere Strukturviskosität auf als der Zweikomponentenklarlack des Vergleichsversuchs V1.

30 Zur Beurteilung des Ablaufverhaltens (Anzahl und Länge der Läufer) und der Brillanz wurden die Zweikomponentenklarlacke des Beispiels 3 und des Vergleichsversuchs V2 als Keilschichten auf üblich und bekannt ,

vertikale Lochtafeln mit diagonaler Lochreihe appliziert und während 30 Minuten bei 140 °C in vertikaler Stellung eingebrannt. Das Ablaufverhalten und die Brillanz wurden visuell beurteilt.

- 5 Die erfindungsgemäße Klarlackierung (Beispiel 3) übertraf im Ablaufverhalten und in der Brillanz die nicht erfindungsgemäße Klarlackierung des Vergleichsversuchs V2.

## Rheologiehilfsmittel, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

### Patentansprüche

5

1. Rheologiehilfsmittel, enthaltend mindestens ein Harnstoffderivat, herstellbar, indem man

(A) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer Isocyanatgruppe mit

10

(B) mindestens einem Reaktionspartner, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus sterisch gehinderten, primären und sekundären Monoaminen,

15

umsetzt.

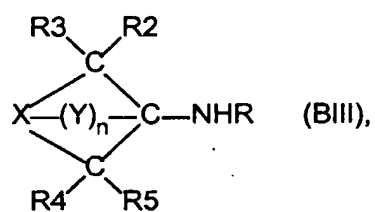
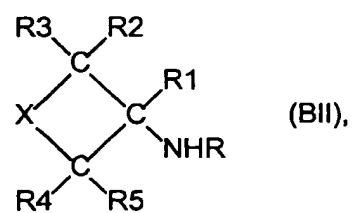
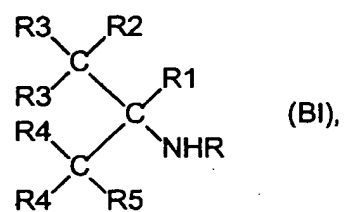
2. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung (A) aus der Gruppe, bestehend aus Monoisocyanaten und Polyisocyanaten, ausgewählt wird.
- 20

3. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyisocyanate (A) Diisocyanate sind.

- 25 4. Rheologiehilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Monoamine (B) aus der Gruppe, bestehend aus aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und heteroaromatischen primären Monoaminen sowie aliphatisch-aliphatischen, aliphatisch-cycloaliphatischen, aliphatisch-aromatischen, aliphatisch-heteroaromatischen, cycloaliphatisch-cycloaliphatischen, cycloaliphatisch-aromatischen, cycloaliphatisch-
- 30

heteroaromatischen, aromatisch-aromatischen, aromatisch-heteroaromatischen, heteroaromatisch-heteroaromatischen und gesättigten und ungesättigten heterocyclischen sekundären Monoaminen (B), ausgewählt werden.

- 5
5. Rheologiehilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die sterisch blockierenden Reste aus der Gruppe bestehend aus einbindigen, substituierten und unsubstituierten, aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen und heteroaromatischen Resten sowie substituierten und unsubstituierten cycloaliphatischen, aromatischen und heteroaromatischen Ringen, die an ein mindestens polycyclisches Grundsystem anneliert sind, ausgewählt werden.
- 10
6. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten inert sind.
- 15
7. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Substituenten aus der Gruppe bestehend aus Fluor-, Chlor- und Bromatomen sowie Hydroxyl-, Nitril-, Nitro-, Ether- und Carbonsäure-, Sulfonsäure-, und Phosphonsäureester, ausgewählt werden.
- 20
8. Rheologiehilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionspartner (A) aus der Gruppe der Diisocyanate ausgewählt wird.
- 25
9. Rheologiehilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Monoamine (B) aus der Gruppe, bestehend aus den Monoaminen der allgemeinen Formeln (B I) bis (B XI) ausgewählt werden:
- 30

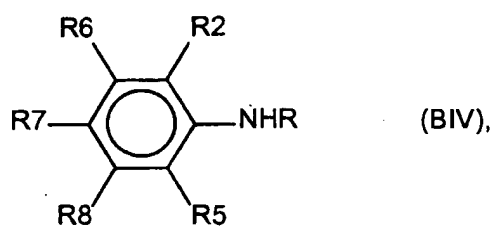


5

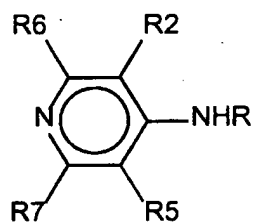
10

15

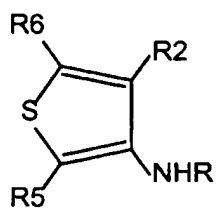
39



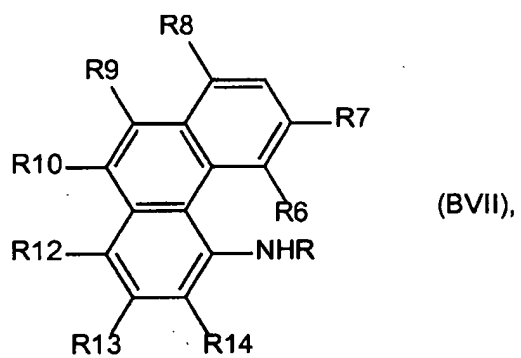
(BIV),



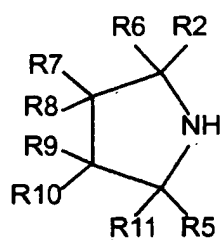
(BV),



(BVI),



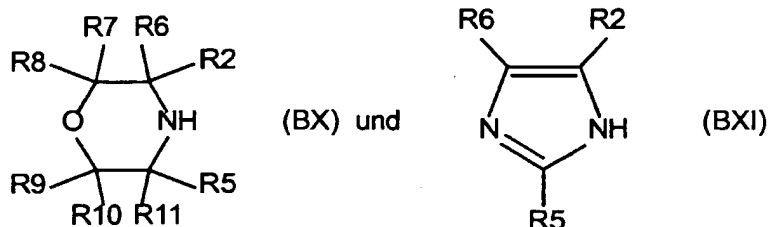
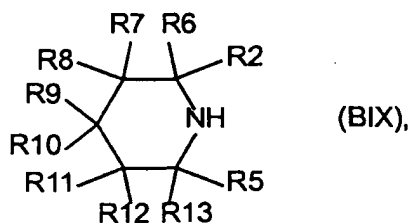
(BVII),



(BVIII),



40



worin der Index in der allgemeinen Formel (B III) und die Variablen in den allgemeinen Formeln (B I) bis (B XI) die folgende Bedeutung haben:

5

B I:

R Wasserstoffatom, Alkyl mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, Aryl mit 6 bis 12 Kohlenstoffatomen, Heteroaryl mit zwei bis 12 Kohlenstoffatomen;

10

R1, R3

und R4 wie R oder inerter Substituent;

R2 und R5 unabhängig voneinander wie R, ausgenommen Wasserstoffatom, es sei denn einer der Reste R2 oder R5 steht für einen Rest R mit mindestens zwei Kohlenstoffatomen;

15

B II:

R und R2

20

- bis R5 unabhängig voneinander die bei B I angegeben  
Bedeutung;
- R1 die bei B I angegebene Bedeutung;
- X zweibindiger, aliphatischer, substituierter oder  
5 unsubstituierter, mindestens ein Heteroatom oder kein  
Heteroatom enthaltender Rest;
- B III:  
R und R2
- 10 bis R5 unabhängig voneinander die bei B I angegebene  
Bedeutung;
- X die bei B II angegebene Bedeutung;
- Y zweibindiger Rest X mit der bei B II angegebene  
Bedeutung;
- 15 n 1 oder 2;
- B IV:  
R, R2 und
- 20 R5 unabhängig voneinander die bei B I angegebene  
Bedeutung;
- R6 bis R8 unabhängig voneinander die bei B I für R1  
angegebene Bedeutung oder R6 und R7 und R7 und  
R8 cyclisch miteinander verknüpft;
- 25 B V:  
R, R2 und
- R5 unabhängig voneinander die bei B I angegebene  
Bedeutung;
- 30 R6 und R7 unabhängig voneinander die bei B IV angegebene  
Bedeutung;

- 5      B VI:  
       R, R2 und  
       R5        unabhängig voneinander die bei B I angegebene  
               Bedeutung;
- 10      B VII:  
       R        die bei B I angegebene Bedeutung;  
       R6 bis R13 unabhängig voneinander die bei B I für R1  
               angegebene Bedeutung oder R6 und R7, R7 und R8,  
               R8 und R9, R9 und R10, R10 und R11, R11 und R12  
               und/oder R12 und R13 cyclisch miteinander verknüpft;
- 15      B VIII:  
       R2 und R5 unabhängig voneinander die bei B I angegebene  
               Bedeutung;  
       R 6 bis R11 unabhängig voneinander die bei B I R 1 angegebene  
               Bedeutung oder R6 und R7, R7 und R8, R8 und R9,  
               R9 und R10, R10 und R11, R6 und R8, R6 und R9,  
       20        R6 und R10, R6 und R11, R7 und R9, R7 und R10,  
               R7 und R11, R8 und R10 und/oder R8 und R11  
               und/oder, sofern R2 verschiedenen von R5, R9 und  
               R11 cyclisch miteinander verknüpft;
- 25      B IX:  
       R2 und R5 unabhängig voneinander die bei B I angegebene  
               Bedeutung;  
       R 6 bis R13 unabhängig voneinander die bei B I für R 1  
               angegebene Bedeutung oder R6 und R7, R7 und R8,  
       30        R8 und R9, R9 und R10, R10 und R11, R11 und R12  
               und/oder R12 und R13, R6 und R8, R6 und R9, R6

5. und R10, R6 und R11, R6 und R12, R6 und R13, R7 und R9, R7 und R10, R7 und R11, R7 und R12, R7 und R13, R8 und R10, R8 und R11, R8 und R12, R8 und R13 und/oder, sofern R2 verschieden von R5, R9 und R11, R9 und R12 und/oder R9 und R13 cyclisch miteinander verknüpft;

## B X:

- 10 R2 und R5 unabhängig voneinander die bei B I angegebene Bedeutung;
- R6 bis R11 unabhängig voneinander die bei B I für R 1 angegebene Bedeutung oder R6 und R7, R7 und R8, R8 und R9, R9 und R10, R10 und R11, R6 und R8, R6 und R9, R6 und R10, R6 und R11, R7 und R9, R7 und R10, R7 und R11, R8 und R10 und/oder R8 und R11 und/oder, sofern R2 verschieden von R5, R9 und R11 cyclisch miteinander verknüpft;
- 15

## B XI:

- 20 R2 und R5 unabhängig voneinander die bei B I angegebene Bedeutung;
- R6 die bei B I für R1 angegebene Bedeutung.

- 25 10. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Monoamine (B) die allgemeinen Formel (B II) aufweisen, worin X für einen Methylen-, Dimethylen- oder Trimethylenrest steht.

- 30 11. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß R für ein Wasserstoffatom steht.

12. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß R2 und R5 für Alkylreste stehen.
13. Rheologiehilfsmittel nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß R3 und R4 für Wasserstoffatome stehen.
14. Rheologiehilfsmittel nach einem der Ansprüche 10 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Monoamin (B) 2,6-Dimethylcyclohexylamin ist.
15. Rheologiehilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Harnstoffderivate in der Gegenwart mindestens einer weiteren Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus
- (i) physikalisch, thermisch mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual-Cure) härtbaren, niedermolekularen, oligomeren und polymeren Verbindungen sowie
  - (ii) grenzflächenaktiven Stoffen aus der Gruppe, bestehend aus ionischen und nichtionischen niedermolekularen Tensiden und ionischen und nichtionischen oligomeren und hochmolekularen Tensiden,
- herstellbar sind.
16. Rheologiehilfsmittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß

- die niedermolekularen Verbindungen aus der Gruppe, bestehend aus thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Reaktivverdünnern und thermisch oder thermisch und mit aktinischer Strahlung härtbaren Vernetzungsmitteln,  
5
  - die oligomeren und polymeren Verbindungen aus der Gruppe, bestehend aus statistisch, alternierend und blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammartig aufgebauten, physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual-Cure) härtbaren (Co)Polymerisaten von olefinisch ungesättigten Monomeren, sowie Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen und  
10
  - die Tenside aus der Gruppe der Netzmittel  
15  
ausgewählt werden.
17. Rheologiehilfsmittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch  
20 gekennzeichnet, daß es mindestens eine Kieselsäure enthält.
18. Verfahren zur Herstellung von Rheologiehilfsmitteln gemäß einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man  
25
- (A) mindestens eine Verbindung mit mindestens einer Isocyanatgruppe mit
  - (B) mindestens einem Reaktionspartner, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus sterisch gehinderten primären und  
30 sekundären Monoaminen,

in einem organischen Medium umgesetzt.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Umsetzung von (A) mit (B) in der Gegenwart mindestens einer  
5 weiteren Verbindung, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus

(i) physikalisch, thermisch mit aktinischer Strahlung und  
thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual-Cure)  
härtbaren, niedermolekularen, oligomeren und polymeren  
10 Verbindungen sowie

(ii) grenzflächenaktiven Stoffen aus der Gruppe, bestehend aus  
ionischen und nichtionischen niedermolekularen Tensiden  
und ionischen und nichtionischen oligomeren und  
15 hochmolekularen Tensiden,

durchgeführt wird.

20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß

20

- die niedermolekularen Verbindungen aus der Gruppe,  
bestehend aus thermisch und mit aktinischer Strahlung  
härtbaren Reaktivverdünnern und thermisch oder thermisch  
und mit aktinischer Strahlung härtparen Vernetzungsmitteln,

25

- die oligomeren und polymeren Verbindungen aus der  
Gruppe, bestehend aus statistisch, alternierend und  
blockartig aufgebauten, linearen, verzweigten und kammartig  
aufgebauten, physikalisch, thermisch, mit aktinischer  
Strahlung und thermisch und mit aktinischer Strahlung (Dual-  
30 Cure) härtparen (Co)Polymerisaten von olefinisch

ungesättigten Monomeren, sowie Polyadditionsharzen und Polykondensationsharzen und

- die Tenside aus der Gruppe der Netzmittel

5

ausgewählt werden.

21. Verwendung der Rheologiehilfsmittel gemäß einem der Ansprüche  
1 bis 17 zur Herstellung von Beschichtungsstoffen, Klebstoffen und  
10 Dichtungsmassen.

22. Verwendung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, daß die  
Beschichtungsstoffe, Klebstoffe und Dichtungsmassen  
physikalisch, thermisch, mit aktinischer Strahlung und thermisch  
15 und mit aktinischer Strahlung (Dual-Cure) härtbar sind.

23. Verwendung nach Anspruch 21 oder 22, dadurch gekennzeichnet,  
daß die Beschichtungsstoffe als Klarlacke und/oder als farb-  
und/oder effektgebende Beschichtungsstoffe für die Herstellung  
20 von Klarlackierungen sowie ein- und mehrschichtiger, farb-  
und/oder effektgebender, elektrisch leitfähiger, magnetisch  
abschirmender und/oder fluoreszierender Beschichtungen  
verwendet werden.

25 24. Verwendung nach einem der Ansprüche 21 bis 23, dadurch  
gekennzeichnet, daß die Beschichtungsstoffe, Klebstoffe oder  
Dichtungsmassen für das Lackieren, Verkleben und Abdichten von  
Kraftfahrzeugkarosserien und Teilen hiervon, Kraftfahrzeugen im  
Innen- und Außenbereich, Bauwerken im Innen- und Außenbereich,  
30 Türen, Fenstern und Möbeln sowie für das Lackieren, Verkleben  
und Abdichten im Rahmen der industriellen Lackierung von



Kleinteilen, Coils, Container, Emballagen, elektrotechnischen Bauteilen und weißer Ware verwendet werden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

National Application No  
PCT/EP 02/08755

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C09D5/04 C08G18/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C09D C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6 136 762 A (YOSHINARI ET AL) 24 October 2000 (2000-10-24) column 2, line 60 -column 3, line 35; claim 1; examples 1,3	1-4
X	DE 16 19 816 A (USM.) 22 October 1970 (1970-10-22) page 6, line 19 -page 8, line 7; claim 1; example 1	1-4
X	EP 0 300 388 A (BASF) 25 January 1989 (1989-01-25) column 3, line 45 -column 4, line 25; claims 1,2; example 2	1-4
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*G\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 November 2002

Date of mailing of the international search report

15/11/2002

Name and mailing address of the ISA  
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer  
Bourgonje, A

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP 02/08755

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 18 05 693 A (ARMOUR INDUSTRIAL CHEMICAL) 26 February 1970 (1970-02-26) page 2, line 25 -page 4, line 17; claims 1-8; examples	1-4
X	EP 0 192 304 A (AKZO) 27 August 1986 (1986-08-27) cited in the application column 2, line 39 -column 3, line 14; claim 1; example 2	1-4
A	DE 199 24 170 A (BASF COATINGS) 30 November 2000 (2000-11-30) cited in the application column 3, line 22 - line 60; claims 1,2	1-4

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/08755

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 6136762	A	24-10-2000	JP 2000248290 A	12-09-2000
DE 1619816	A	22-10-1970	DE 1619816 A1	22-10-1970
EP 300388	A	25-01-1989	DE 3724555 A1	02-02-1989
			AT 80904 T	15-10-1992
			DE 3874831 D1	29-10-1992
			EP 0300388 A2	25-01-1989
			ES 2045025 T3	16-01-1994
			US 4882408 A	21-11-1989
DE 1805693	A	26-02-1970	DE 1805693 A1	26-02-1970
			FR 1591172 A	27-04-1970
			GB 1214556 A	02-12-1970
			US 3547848 A	15-12-1970
EP 192304	A	27-08-1986	NL 8500475 A	16-09-1986
			AT 36550 T	15-09-1988
			AU 572018 B2	28-04-1988
			AU 5376986 A	28-08-1986
			BR 8600699 A	29-10-1986
			CA 1275341 A1	16-10-1990
			CN 86100867 A ,B	20-08-1986
			DE 3660550 D1	22-09-1988
			EP 0192304 A1	27-08-1986
			ES 552168 D0	16-04-1988
			ES 8802243 A1	01-07-1988
			JP 2078654 C	09-08-1996
			JP 7081099 B	30-08-1995
			JP 61195173 A	29-08-1986
			US 4677028 A	30-06-1987
			ZA 8601282 A	29-10-1986
DE 19924170	A	30-11-2000	DE 19924170 A1	30-11-2000
			BR 0010951 A	26-03-2002
			WO 0071625 A1	30-11-2000
			EP 1189998 A1	27-03-2002

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

nationales Aktenzeichen  
PCT/EP 02/08755

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C09D5/04 C08G18/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C09D C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 6 136 762 A (YOSHINARI ET AL) 24. Oktober 2000 (2000-10-24) Spalte 2, Zeile 60 -Spalte 3, Zeile 35; Anspruch 1; Beispiele 1,3	1-4
X	DE 16 19 816 A (USM ) 22. Oktober 1970 (1970-10-22) Seite 6, Zeile 19 -Seite 8, Zeile 7; Anspruch 1; Beispiel 1	1-4
X	EP 0 300 388 A (BASF) 25. Januar 1989 (1989-01-25) Spalte 3, Zeile 45 -Spalte 4, Zeile 25; Ansprüche 1,2; Beispiel 2	1-4
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahelegend ist

\*G\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

6. November 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/11/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beauftragter

Bourgonje, A

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE-18 05 693 A (ARMOUR INDUSTRIAL CHEMICAL) 26. Februar 1970 (1970-02-26) Seite 2, Zeile 25 -Seite 4, Zeile 17; Ansprüche 1-8; Beispiele	1-4
X	EP 0 192 304 A (AKZO) - 27. August 1986 (1986-08-27) in der Anmeldung erwähnt Spalte 2, Zeile 39 -Spalte 3, Zeile 14; Anspruch 1; Beispiel 2	1-4
A	DE 199 24 170 A (BASF COATINGS) 30. November 2000 (2000-11-30) in der Anmeldung erwähnt Spalte 3, Zeile 22 - Zeile 60; Ansprüche 1,2	1-4

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

ationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/08755

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 6136762	A	24-10-2000	JP 2000248290 A	12-09-2000
DE 1619816	A	22-10-1970	DE 1619816 A1	22-10-1970
EP 300388	A	25-01-1989	DE 3724555 A1	02-02-1989
			AT 80904 T	15-10-1992
			DE 3874831 D1	29-10-1992
			EP 0300388 A2	25-01-1989
			ES 2045025 T3	16-01-1994
			US 4882408 A	21-11-1989
DE 1805693	A	26-02-1970	DE 1805693 A1	26-02-1970
			FR 1591172 A	27-04-1970
			GB 1214556 A	02-12-1970
			US 3547848 A	15-12-1970
EP 192304	A	27-08-1986	NL 8500475 A	16-09-1986
			AT 36550 T	15-09-1988
			AU 572018 B2	28-04-1988
			AU 5376986 A	28-08-1986
			BR 8600699 A	29-10-1986
			CA 1275341 A1	16-10-1990
			CN 86100867 A ,B	20-08-1986
			DE 3660550 D1	22-09-1988
			EP 0192304 A1	27-08-1986
			ES 552168 D0	16-04-1988
			ES 8802243 A1	01-07-1988
			JP 2078654 C	09-08-1996
			JP 7081099 B	30-08-1995
			JP 61195173 A	29-08-1986
			US 4677028 A	30-06-1987
			ZA 8601282 A	29-10-1986
DE 19924170	A	30-11-2000	DE 19924170 A1	30-11-2000
			BR 0010951 A	26-03-2002
			WO 0071625 A1	30-11-2000
			EP 1189998 A1	27-03-2002

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Translation of WO 03/014233

BASF Coatings AG  
PAT 00 354 DE

August 2, 2001

- 1 -

Rheological adjuncts, method for production and use thereof

The present invention relates to a novel rheological aid. The present invention further relates to a novel process for preparing rheological aids. The present invention additionally relates to the use of the novel rheological aid for preparing coating materials, adhesives, and sealing compounds.

10 Rheological aids for establishing pseudoplasticity (cf. Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "pseudoplasticity", page 546) and pseudoplastic coating materials comprising them have been known for a long time. The use of rheological aids in coating materials is intended among other things to make it possible to apply comparatively thick paint films without the occurrence of disruptive runs.

20 The known rheological aids comprise urea derivatives, which can be prepared preferably by reacting polyisocyanates with monoamines or monoisocyanates with polyamines. Suitable rheological aids and urea derivatives are known, for example, from the references  
25 EP 0 192 304 A1, DE 18 05 693 A1, WO 94/22968, DE 27 51 761 C2, WO 97/12945 and Farbe + Lack, 11/1992, pages 829 ff., WO 00/31194, WO 00/37520,

- 2 -

DE 199 24 172 A1, DE 199 24 171 A1 and DE 199 24 170 A1. In general, it is preferred to use methoxypropylamine, benzylamine and/or n-hexylamine. No sterically hindered monoamines are used.

5 The German patent DE 23 59 923 discloses the preparation of rheological aids from polyisocyanates and the sterically hindered diamines 1,3,5-triisopropylbenzene-2,4-diamine and 1,3-diisopropylbenzene-2,4-diamine. It is also possible at the same time to use primary monoamines with an aliphatic, cycloaliphatic, and heterocyclic structure, having from 1 to 25 or even more carbon atoms. Also suitable are secondary monoamines with an aliphatic or cycloaliphatic structure, such as dibutylamine or dicyclohexylamine. Sterically hindered monoamines, however, are not used.

15 Here and below, "steric hindrance" means the spatial shielding of a primary or secondary amino group by at least one bulky organic radical which reduces the accessibility of the amino group to coreactants.

20 The known rheological aids already have a pronounced pseudoplasticity but this must, however, be improved further in order to satisfy the heightened requirements of the market. The coating materials comprising these known rheological aids may be applied at comparatively high coat thicknesses. Their tendency to form runs following application and in the course of curing is

markedly reduced relative to that of coating materials which contain no rheological aids. To put it another way, their steadfastness is greater. This, too, must be developed further in order to satisfy the growing requirements of the market. In particular, it should be possible to set the pseudoplasticity of coating materials with smaller amounts of rheological aids, in order to prevent their known adverse effects, such as the formation of turbidities in the coating materials and the coatings produced from them, for instance.

It is an object of the present invention to find a novel rheological aid based on urea derivatives that has a more pronounced pseudoplasticity than the known rheological aids and which allows an advantageous pseudoplasticity to be set with smaller amounts of rheological aids, so that adverse effects are no longer induced.

The invention accordingly provides the novel rheological aid comprising at least one urea derivative preparable by reacting

(A) at least one compound containing at least one isocyanate group with

(B) at least one coreactant selected from the group consisting of sterically hindered primary and secondary monoamines.

In the text below, the novel rheological aid comprising at least one urea derivative is referred to as the "rheological aid of the invention".

5 The invention also provides the novel process for preparing rheological aids comprising at least one urea derivative, which comprises reacting

(A) at least one compound containing at least one isocyanate group with

(B) at least one coreactant selected from the group consisting of sterically hindered primary and secondary monoamines

in an organic medium.

In the text below, the novel process for preparing rheological aids comprising at least one urea derivative is referred to as the "process of the invention".

The invention further provides for the use of the rheological aids of the invention for preparing novel coating materials, adhesives, and sealing compounds.

Further subject matter of the invention will emerge from the following description.

In the light of the prior art it was surprising and unforeseeable for the skilled worker that the object on which the present invention was based could be achieved with the aid of the rheological aids of the invention and of the process of the invention. A particular surprise was that the novel rheological aids could be prepared reproducibly, simply, and reliably by means of the process of the invention.

Especially surprising was the fact that the rheological aids of the invention had a particularly pronounced pseudoplasticity, which exceeded that of known rheological aids, and were extremely widely applicable. They gave coating materials, adhesives, and sealing compounds, but especially coating materials, which had particularly high storage, transit, and circulation stability, were easy to apply, and exhibited very little if any tendency to run on vertical surfaces. The coatings produced from them showed excellent leveling and had no surface structures such as orange peel, craters or pinholes. The coatings were highly brilliant.

In view of the fact that the urea derivatives were prepared using monoamines whose reactive centers were sterically shielded and thus slower to react than monoamines without steric hindrance, these results are all the more surprising. Indeed, it was rather to have been expected that this hindrance of the reaction of

the amino groups with the isocyanate groups would result in the formation of products having not very good properties.

The rheological aid of the invention comprises at least one urea derivative.

The amount of the urea derivatives in the rheological aid of the invention may vary widely and is guided in particular by the target rheology of the coating materials, adhesives, and sealing compounds of the invention. Preferably, the rheological aid of the invention comprises the urea derivatives in an amount, based on the rheological aid, of from 0.1 to 10%, more preferably from 0.2 to 9%, with particular preference from 0.3 to 8%, with very particular preference from 0.4 to 7%, and in particular from 0.5 to 6% by weight.

The urea derivatives for use in accordance with the invention are prepared using at least one compound (A) containing at least one isocyanate group. The compound (A) is selected from the group consisting of monoisocyanates and polyisocyanates. The polyisocyanates (A) are preferably diisocyanates.

Examples of suitable monoisocyanates are ethyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl, decyl, undecyl, lauryl, cyclohexyl or phenyl isocyanate.

Examples of suitable, diisocyanates (A) are tetramethylene 1,4-diisocyanate, hexamethylene 1,6-diisocyanate, 2,2,4-trimethylhexamethylene 1,6-diisocyanate, omega,omega'-dipropyl ether diisocyanate, cyclohexyl 1,4-diisocyanate, cyclohexyl 1,3-diisocyanate, cyclohexyl 1,2-diisocyanate, dicyclohexylmethane 4,4'-diisocyanate, 1,5-dimethyl-2,4-di(isocyanatomethyl)benzene, 1,5-dimethyl-2,4-di(isocyanatomethyl)benzene, 1,3,5-trimethyl-2,4-di(isocyanatomethyl)benzene, 1,3,5-triethyl-2,4-di(isocyanatomethyl)benzene, isophorone diisocyanate, dicyclohexyldimethylmethane 4,4'-diisocyanate, 2,4-tolylene diisocyanate, 2,6-tolylene diisocyanate, and diphenylmethane 4,4'-diisocyanate.

Examples of suitable, polyisocyanates (A) are triisocyanates such as nonane triisocyanate (NTI) and also polyisocyanates (A) based on the above-described diisocyanates and triisocyanates (A), especially oligomers containing isocyanurate, biuret, allophanate, iminooxadiazinedione, urethane, carbodiimide, urea and/or uretdione groups. Examples of suitable polyisocyanates (A) of this kind and also processes for preparing them are known, for example, from the patents and patent applications CA 2,163,591 A1, US 4,419,513 A, US 4,454,317 A, EP 0 646 608 A1, US 4,801,675 A, EP 0 183 976 A1, DE 40 15 155 A1, EP 0 303 150 A1, EP 0 496 208 A1, EP 0 524 500 A1,

EP 0 566 037 A1, US 5,258,482 A, US 5,290,902 A, EP 0 649 806 A1, DE 42 29 183 A1 and EP 0 531 820 A1.

It is preferred to use the oligomers (A) of hexamethylene diisocyanate and of isophorone diisocyanate.

The above-described oligomers (A) advantageously have an NCO functionality of 2.0-5.0, preferably of 2.2-4.0, in particular of 2.5-3.8.

Also suitable are the high-viscosity polyisocyanates (A) as described in the German patent application DE 198 28 935 A1, and also the polyisocyanates (A) known from the German patent application DE 199 24 170 A1, column 2 lines 6 to 34, column 4 line 16 to column 6 line 62. For further details, refer to the international patent applications WO 00/31194, page 11 line 30 to page 12 line 26, and WO 00/37520, page 5 line 4 to page 6 line 27.

To prepare the urea derivatives, the above-described compounds (A) are reacted with at least one coreactant (B) selected from the group consisting of sterically hindered primary and secondary monoamines.

The sterically hindered monoamines (B) are preferably selected from the group consisting of aliphatic, cycloaliphatic, aromatic, and heteroaromatic sterically hindered primary monoamines and also aliphatic-

aliphatic, aliphatic-cycloaliphatic, aliphatic-aromatic, aliphatic-heteroaromatic, cycloaliphatic-cycloaliphatic, cycloaliphatic-aromatic, cycloaliphatic-heteroaromatic, aromatic-aromatic, aromatic-heteroaromatic, heteroaromatic-heteroaromatic, and saturated and unsaturated heterocyclic sterically hindered secondary monoamines (B).

A primary monoamine (B) is referred to, for example, as aliphatic or cycloaliphatic monoamine (B) if the amino group is connected directly to an aliphatic or cycloaliphatic radical. This nomenclature rule is to apply correspondingly to the other sterically hindered primary monoamines (B).

A sterically hindered secondary monoamine (B) is referred to, for example, as aliphatic-cycloaliphatic or cycloaliphatic-aromatic if its nitrogen atom is connected to an aliphatic and a cycloaliphatic radical or to a cycloaliphatic and an aromatic radical. This nomenclature rule is to apply correspondingly to the other sterically hindered secondary monoamines (B).

Preferably, the sterically blocking radicals are selected from the group consisting of monovalent, substituted and unsubstituted, aliphatic, cycloaliphatic, aromatic, and heteroaromatic radicals and also substituted and unsubstituted, cycloaliphatic, aromatic,

and heteroaromatic rings which are fused to a polycyclic parent structure.

Examples of suitable aliphatic sterically blocking radicals are alkyl radicals having from 1 to 10 carbon atoms, such as methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, tert-butyl, pentyl, amyl, neopentyl, hexyl, heptyl, octyl, nonyl and decyl, especially methyl.

Examples of suitable cycloaliphatic sterically blocking radicals are cycloalkyl radicals having from 4 to 8 carbon atoms, such as cyclobutyl, cyclopentyl, cyclohexyl, cycloheptyl and cyclooctyl, especially cyclohexyl.

Examples of suitable aromatic sterically blocking radicals are phenyl, biphenyl and naphthyl, especially phenyl.

Examples of suitable heteroaromatic sterically blocking radicals (heteroaryl) are pyridyl, quinolyl, isoquinolyl, acridinyl, pyridazinyl, pyrimidinyl, pyrazinyl or triazinyl, especially pyridyl and triazinyl.

Where an amino group is shielded only by one sterically blocking or hindering radical, it has at least two, preferably at least three carbon atoms. Where the radicals in question are aliphatic radicals, they are

preferably branched. Examples of suitable radicals of this kind are isopropyl, tert-butyl or neopentyl.

Examples of suitable polycyclic, especially bicyclic and tricyclic, parent structures to which at least one cycloaliphatic, aromatic or heteroaromatic, particularly aromatic, ring is fused in such a way that it sterically blocks the amino group are naphthalene, quinoline, isoquinoline, acridinyl, anthracene, and phenanthrene, especially naphthalene.

Particularly in their parent systems and/or in their sterically blocking radicals, the primary and secondary sterically hindered monoamines (B) may carry substituents other than the monovalent organic radicals described above. Owing to the incorporation of substituents it is possible to tailor the properties of the urea derivatives and thus of the rheological aids of the invention.

20

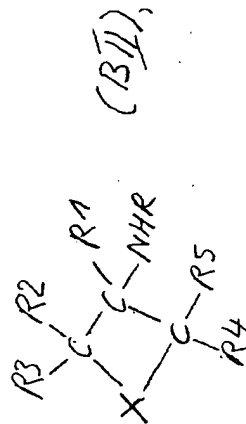
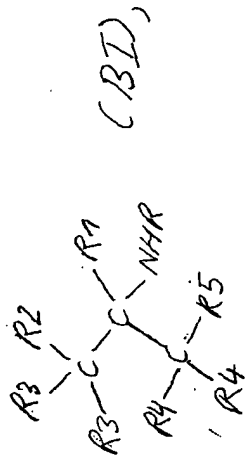
The substituents are preferably inert. In the context of the present invention, "inert" means that the substituents in question, under the conditions of the reaction of (A) with (B), do not initiate and/or enter into any reactions, or only such reactions as are very slow in comparison to the reaction of the amino groups with the isocyanate groups.

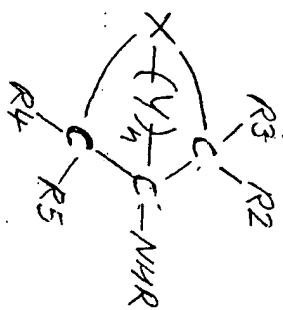
25

Preferably, the substituents are selected from the group consisting of fluorine, chlorine and bromine atoms and also hydroxyl, nitrile, nitro, ether and carboxylic acid, sulfonic acid and phosphonic acid ester groups.

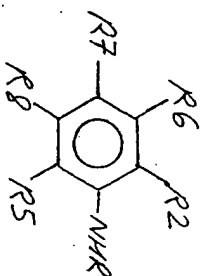
With particular preference, the urea derivatives do not carry any substituents.

10 The above-described monoamines (B) are preferably selected from the group consisting of the monoamines of the general formulae (B I) to (B XI):

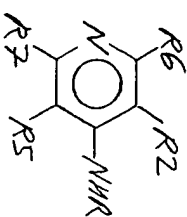




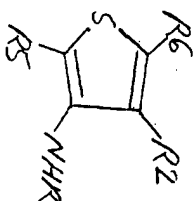
(B III),



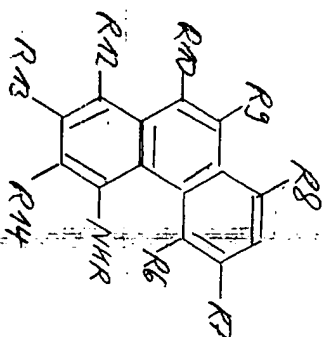
(B IV),



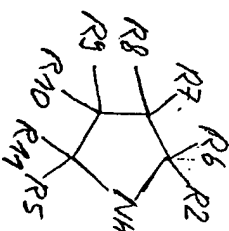
(B V),



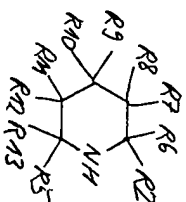
(B VI),



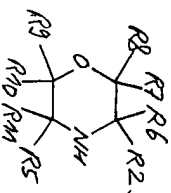
(B VII),



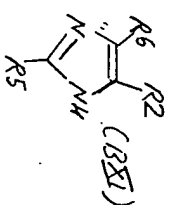
(B VIII),



(B IX),



(B X),



(B XI)

and

5 in which the index n in the general formula (B III) and

the variables in the general formulae (B I) to (B XI)

have the following meanings:

B I:

R hydrogen atom, alkyl of 1 to 10 carbon atoms, cycloalkyl of 4 to 8 carbon atoms, aryl of 6 to 12 carbon atoms, heteroaryl of 2 to 12 carbon atoms; especially the above-described aliphatic, cycloaliphatic, aromatic, and heteroaromatic radicals;

R1, R3  
and R4

like R or inert substituent, preferably the above-described inert substituents, especially fluorine, chlorine, and bromine atoms and also nitrile, nitro, ether and carboxylic acid, sulfonic acid and phosphonic acid ester groups;

R2 and R5 independently of one another like R, except for hydrogen atom, unless R2 or R5 stands for a radical R having at least two, preferably at least three carbon atoms;

B II:

R and R2  
to R5

independently of one another the meaning indicated for B I, especially R2 and R5 = alkyl, preferably methyl, and R3 and R4 = hydrogen atoms;

R1 the meaning indicated for B I;

X divalent, aliphatic, substituted or unsubstituted radical containing at least one heteroatom or no heteroatom, preferably

methylene, ethylene (dimethylene), trimethylene, tetramethylene, 1-oxaethane-1,2-diyl or 2-oxapropane-1,3-diyl, preferably methylene, dimethylene or trimethylene, especially trimethylene;

B III:

R and R2

to R5 independently of one another the meaning indicated for B I;

X the meaning indicated for B II;

Y divalent radical X having the meaning indicated for B II;

n 1 or 2;

B IV:

R, R2 and

R5 independently of one another the meaning indicated for B I;

R6 to R8 independently of one another the meaning indicated for R1 in B I, or R6 and R7 and R8 linked cyclically to one another;

B V:

R, R2 and

R5 independently of one another the meaning indicated for B I;

R6 and R7 independently of one another the meaning indicated for B IV;



B VI:  
R, R2 and

R5 independently of one another the meaning indicated for B I;

B VII:

R the meaning indicated for B I;

R6 to R13 independently of one another the meaning indicated for R1 in B I or R6 and R7, R7 and R8, R8 and R9, R9 and R10, R10 and R11, R11 and R12 and/or R12 and R13 linked cyclically to one another;

B VIII:

15 R2 and R5 independently of one another the meaning indicated for B I;

R6 to R11 independently of one another the meaning indicated for R1 in B I, or R6 and R7, R7 and R8, R8 and R9, R9 and R10, R10 and R11, R6 and R8, R6 and R9, R6 and R10, R6 and R11, R7 and R9, R7 and R10, R7 and R11, R8 and R10 and/or R8 and R11 and/or, where R2 is different from R5, R9 and R11 linked cyclically to one another;

25

B IX:

R2 and R5 independently of one another the meaning indicated for B I;

R6 to R13 independently of one another the meaning

indicated for R1 in B I, or R6 and R7, R7 and R8, R8 and R9, R9 and R10, R10 and R11, R11 and R12 and/or R12 and R13, R6 and R8, R6 and R9, R6 and R10, R6 and R11, R6 and R12, R6 and R13, R7 and R9, R7 and R10, R7 and R11, R7 and R12, R7 and R13, R8 and R10, R8 and R11, R8 and R12, R8 and R13 and/or, where R2 is different from R5, R9 and R11, R9 and R12 and/or R9 and R13, linked cyclically to one another;

B X:

R2 and R5 independently of one another the meaning indicated for B I;

15 R6 to R11 independently of one another the meaning indicated for R1 in B I, or R6 and R7, R7 and R8, R8 and R9, R9 and R10, R10 and R11, R6 and R8, R6 and R9, R6 and R10, R6 and R11, R7 and R9, R7 and R10, R7 and R11, R8 and R10 and/or R8 and R11 and/or, where R2 is different from R5, R9 and R11 linked cyclically to one another;

B XI:

25 R2 and R5 independently of one another the meaning indicated for B I;

R6 the meaning indicated for R1 in B I.

Examples of suitable monoamines (B) of the general formulae (B I) to (B XI) are 3-amino-2,2,4,4-tetramethylpentane, 2-amino-1,1,3,3-tetraphenylpropane, 1-amino-2,2,6,6-tetramethylcyclohexane, 2,6-dimethylcyclohexylamine, 2-tert-butylcyclohexylamine, 1-amino-2,6-dimethylcyclohexane, 3-amino-2,4-dimethyltetrahydrofuran, 1-amino-2,6-diphenylnorbornane, 1-amino-2,6-diphenylbicyclo[2.2.2]octane, 2,6-dimethylaniline, 2,6-diethylaniline, 4-chloro-2,6-dimethylaniline, 2-ethylaniline, 2-isopropylaniline, 2-tert-butylaniline, 4-amino-3,5-diethylpyridine, 3-amino-2,4-dimethylthiophene, 4-amino-5-methylphenanthrene, 2,5-dimethylazetidine, 2,6-dimethylazinanane, 2,6-dimethylmorpholine, or 2,5-dimethylimidazole, especially 2,6-dimethylcyclohexylamine.

15

The starting products (A) and (B) are preferably reacted with one another in amounts such that the equivalent ratio of isocyanate groups in (A) to the isocyanate-reactive groups in (B) is from 2:1 to 1:2, more preferably from 1.8:1 to 1:1.8, with particular preference from 1.6:1 to 1:1.6, with further particular preference from 1.4:1 to 1:1.4, and in particular from 1.2:1 to 1:1.2.

25

The above-described starting products (A), on the one hand, and (B), on the other, may be combined as desired for the reaction. Particularly advantageous urea derivatives and rheological aids of the invention are

produced if (A) is at least one diisocyanate and (B) is at least one monoamine.

Besides the above-described sterically hindered monoamines and polyamines (B) for use in accordance with the invention, it is also possible to use, in minor amounts, water and also customary and known monoamines and polyamines for the reaction with the mono- and polyisocyanates (A). "Minor amounts" means that the amounts of water and/or customary and known monoamines and polyamines used are only such that the profile of properties of the urea derivatives in question, for use in accordance with the invention, is determined primarily by the sterically hindered monoamines (B) for use in accordance with the invention.

15

Examples of suitable customary and known monoamines are known from the German patent applications DE 199 24 172 A1, page 3 lines 3 to 10, and DE 199 24 171 A1, page 3 lines 35 to 42, or from the international patent applications WO 00/31194, page 11 lines 14 to 29, and WO 00/37520, page 3 line 15, to page 4 line 5. Particular preference is given to using methoxypropylamine, benzylamine and/or n-hexylamine.

25

The customary and known polyamines may be selected from the group consisting of aliphatic, cycloaliphatic, aromatic, aliphatic-aromatic, cycloaliphatic-aromatic and aliphatic-cycloaliphatic polyamines. The polyamines

preferably contain primary or primary and secondary amino groups. The nomenclature rules recited above are to apply here correspondingly.

5 The customary and known polyamines may preferably be selected from the group consisting of aliphatic and cycloaliphatic polyamines. Examples of suitable customary and known polyamines are known from the international patent application WO 00/37520, page 4 lines 6 to 19, or from the German patent DE 23 59 923, column 5 line 55, to column 6 line 27 and column 7 lines 35 to 61.

15 The reaction of (A) with (B) takes place preferably in an organic medium, using amounts of (A) and (B) which result in the above-described amount of urea derivatives in the rheological aids of the invention.

20 The organic medium may comprise at least one organic solvent. The organic solvents are preferably selected from the solvents described in D. Stoye and W. Freitag (Editors), "Paints, Coatings and Solvents", Second, Completely Revised Edition, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, "14.9. Solvent Groups", pages 327 to 373.

25 The organic medium may further comprise at least one compound selected from the group consisting of low molecular mass, oligomeric, and polymeric compounds

curable thermally, with actinic radiation, and thermally and with actinic radiation (dual cure).

5 The low molecular mass compounds are preferably selected from the group consisting of reactive diluents curable thermally and with actinic radiation and cross-linking agents curable thermally, or thermally and with actinic radiation, and their oligomeric and polymeric compounds are preferably selected from the group consisting of random, alternating and block, linear, branched and comb addition (co)polymers or olefinically unsaturated monomers, and also polyaddition resins and polycondensation resins, which are curable thermally, with actinic radiation, and thermally and with actinic radiation (dual cure).

15 Critical to the selection is that the above-described organic solvents and compounds do not disrupt the reaction between the starting products (A) and (B) by reacting, for instance, more rapidly with the polyisocyanates (A) than do the monomers (B).

20 Examples of suitable thermally curable reactive diluents are described in the German patent applications DE 198 09 643 A1, DE 198 40 605 A1 and DE 198 05 421 A1 and examples of suitable reactive diluents curable with actinic radiation are described in Römpf Lexikon Lacke und Druckfarben, Stuttgart, New York, 1998, pages 491 and 492.

Here and below, actinic radiation means electromagnetic radiation, such as near infrared (NIR), visible light, UV radiation and X-rays; especially UV radiation, and corpuscular radiation, such as electron beams.

Examples of suitable crosslinking agents curable thermally, or thermally and with actinic radiation, are amino resins, as described for example in Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, 1998, page 29, "amino resins", in the textbook "Lackadditive" (Additives for coatings) by Johan Bieleman, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, pages 242 ff., in the book "Paints, Coatings and Solvents", second, completely revised edition, editors D. Stoye and W. Freitag, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, pages 80 ff., in the patents US 4 710 542 A and EP 0 245 700 A1, and in the article by B. Singh and coworkers, "Carbamylmethylated Melamines, Novel Crosslinkers for the Coatings Industry", in Advanced Organic Coatings Science and Technology Series, 1991, volume 13, pages 193 to 207; carboxyl-containing compounds or resins, as described for example in the patent DE 196 52 813 A1; compounds or resins containing epoxide groups, as described for example in the patents EP 0 299 420 A1, DE 22 14 650 B1, DE 27 49 576 B1, US 4,091,048 A and US 3,781,379 A; excess polyisocyanates (A) as described above; fully blocked polyisocyanates (A); fully blocked isocyanato (meth)acrylates in accordance with the European patent application EP 0 928 800 A1, such as

are described in the German patent application DE 100 41 635.7, unpublished at the priority date of this present specification; and/or tris(alkoxycarbonylamino)triazines, such as are known from the patents US 4,939,213 A, US 5,084,541 A, US 5,288,865 A and EP 0 604 922 A.

Examples of suitable addition (co)polymers, polyaddition resins and polycondensation resins are known, for example, from the German patent application DE 199 24 172 A1, page 3 line 33 to page 5 line 21, the German patent application DE 199 24 171 A1, page 5 line 48 to page 7 line 37, or the German patent application DE 199 08 013 A1, column 5 line 44 to column 8 line 65 and column 9 lines 25 to 67.

The urea derivatives may be prepared in the presence of at least one surface-active substance.

Surface-active substances are compounds which, in solution or dispersion in a liquid, are adsorbed preferentially at an interface and thereby reduce the interfacial tension or, in the case of liquid systems, the surface tension. The molecules of the surface-active substances possess at least one group with an affinity for surfaces of pronounced polarity, and also a radical which shows little affinity for water (cf. Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme

Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "surface-active substances", page 271).

The surface-active substances are preferably selected from the group consisting of ionic and nonionic, low molecular mass, oligomeric and high molecular mass surfactants. Examples of suitable surfactants of this kind are described, for example, in Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "surfactants", page 557, and "nonionic surfactants", page 410.

Preference is given to using wetting agents as defined by Römp Lexikon Lacke und Druckfarben, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1998, "wetting agents", page 409.

Suitable wetting agents are described in Johan Bieleman, "Lackadditive", Wiley-VCH, Weinheim, New York, 1998, "4 Surface-active compounds", pages 69 to 100, especially "4.1.4 Chemical composition of wetting and dispersing agents", pages 87 to 92, and "4.1.8 Commercial products", page 100, or in the German patent application DE 199 24 171 A1, page 2 line 63 to page 3 line 24.

Examples of highly suitable wetting agents include the following commercial products

- Texaphor® 963 from Cognis (low molecular mass electroneutral salt of a polycarboxylic acid with amine derivatives, 50 percent in higher aromatics),

- Texaphor® 3112 from Cognis (high molecular mass polyurethane, 50 percent in xylene/butyl acetate 2:3),

10 - Disperbyk® 110 from Byk Chemie (anionic copolymer containing acidic groups, acid number: 53 mg KOH/g, 50 percent in methoxypropyl acetate/alkylbenzene 1:1),

15 - Disperbyk® 161 from Byk Chemie (high molecular mass polyurethane, amine number: 11 mg KOH/g, 30 percent in methoxypropyl acetate/butyl acetate 6:1),

20 - Disperbyk® 166 from Byk Chemie (high molecular mass polyurethane, amine number: 20 mg KOH/g, 30 percent in butyl acetate/methoxypropyl acetate 4:1),

25 - Efka® 4163 from Efka (high molecular mass polyurethane, amine number: 11 mg KOH/g, 30 percent in methoxypropyl acetate/butyl acetate 6:1) and

- Efka® 4047 from Efka (high molecular mass polyurethane, amine number: 10-20 mg KOH/g, 35 percent in butyl acetate/methoxypropyl acetate/secondary-butanol).

The wetting agents are used preferably in an amount of from 0.1 to 15%, more preferably from 0.2 to 13%, with particular preference from 0.3 to 12%, with very particular preference from 0.4 to 11%, and in particular from 0.5 to 10% by weight, based in each case on the overall amount of wetting agent and starting products (A) and (B).

The reaction of the starting products (A) and (B) has no special features in terms of its method but instead is carried out, for example, as described in the German patent application DE 199 24 171 A1, page 5 lines 35 to 40, the German patent application DE 199 24 172 A1, page 3 lines 22 to 27, or the international patent application WO 00/31194, page 12 line 23 to page 13 line 19. The reaction in the presence of amino resins, for example, takes place as described in the international patent application WO 00/37520, page 6 line 29 to page 8 line 14 and page 9 line 28 to page 10 line 32.

25

For the preparation of the urea derivatives and of the rheological aids of the invention on the tonne scale, an advantageous process is the continuous process known from the German patent application DE 199 03 283 A1, in

which an inline dissolver is used as the mixing unit. In this case the weight ratio of above-described compound to the urea derivatives may be 100:1, preferably 90:1, more preferably 80:1, with particular preference 70:1, with very particular preference 60:1, and in particular 50:1.

Besides the above-described urea derivatives for use in accordance with the invention and the other constituents, the rheological aids of the invention may further comprise at least one modified, pyrogenic silica as described, for example, in the German patent application DE 199 24 172 A1, page 3 lines 28 to 32.

The rheological aids of the invention have a particularly pronounced pseudoplasticity.

The rheological aids of the invention are extremely widely applicable and in particular are outstandingly suited to producing coating materials, adhesives, and sealing compounds. The coating materials, adhesives, and sealing compounds of the invention may be curable physically, thermally, with actinic radiation, and thermally and with actinic radiation (dual cure).

25

Besides the rheological aid of the invention, the coating materials, adhesives, and sealing compounds of the invention may comprise, for example, the constituents described in detail in the German patent

application DE 199 24 171 A1, page 5 line 47, to page 9 line 32. The coating materials, adhesives, and sealing compounds may be prepared by the process described in this German patent application on page 9 lines 33 to 54. Examples of suitable substrates and coating techniques are likewise described in the German patent application on page 9 line 55 to page 10 line 23. Examples of suitable processes for thermal curing and for curing with actinic radiation are known, for example, from the international patent application WO 98/40170, page 17 line 18 to page 19 line 20, or the German patent application DE 198 18 713 A1, column 10 line 31, to column 11 line 33.

15 The pseudoplastic coating materials of the invention are used in particular as clearcoat materials and/or as color and/or effect coating materials for the production of clearcoat systems and also single-coat or multicoat, color and/or effect, electrically conductive, magnetically shielding and/or fluorescent coatings.

20 The stability of the pseudoplastic coating materials, adhesives, and sealing compounds of the invention under static and dynamic conditions, especially the circulation stability, and also the running behavior on application and curing, are outstanding.

Accordingly, the pseudoplastic coating materials, adhesives, and sealing compounds of the invention are outstandingly suitable for coating, bonding, and sealing motor vehicle bodies, parts of motor vehicle bodies, motor vehicles inside and out, buildings inside and out, doors, windows, and furniture, and also for coating, bonding, and sealing as part of the industrial coating of, for example, small parts such as nuts, screws, wheel rims or hubcaps, coils, containers, packaging, electrical components, such as motor windings or transformer windings, and white goods, such as domestic appliances, boilers, and radiators.

15 The coatings of the invention produced from the pseudoplastic coating materials of the invention are hard, scratch-resistant, weathering-stable, chemically stable, and above all of an extremely high brilliance.

20 The adhesive films produced from the pseudoplastic adhesives of the invention durably connect a very wide variety of substrates bonded using them. Even under extreme climatic conditions and/or highly fluctuating temperatures, there is no loss of bond strength.

25 The seals produced from the pseudoplastic sealing compounds of the invention durably seal the substrates sealed using them, even in the presence of strongly aggressive chemicals.

Accordingly, the substrates coated with the coatings of the invention, bonded with the adhesive films of the invention and/or sealed with the seals of the invention possess an extremely long service life and a particularly high utility, which makes them particularly economic in production and use.

#### Inventive and comparative examples

##### 10 Preparation example 1

The preparation of the solution of a thermally curable methacrylate copolymer 1

15 813 parts by weight of an aromatic hydrocarbon fraction having a boiling range of 158 - 172°C were weighed into an appropriate reactor equipped with a stirrer, two dropping funnels for the monomer mixture and the initiator solution, a nitrogen inlet pipe, a thermometer and a reflux condenser. The solvent was heated to 140°C. After it had reached 140°C, a monomer mixture of 483 parts by weight of n-butyl methacrylate, 663 parts by weight of styrene, 337 parts by weight of hydroxyethyl methacrylate, and 31 parts by weight of 25 methacrylic acid was metered into the reactor at a uniform rate over the course of 4 hours, and an initiator solution of 122 parts by weight of t-butyl perethylhexanoate in 46 parts by weight of the above-described aromatic solvent was metered into the reactor

at a uniform rate over the course of 4.5 hours. The additions of the monomer mixture and of the initiator solution were commenced simultaneously. After the end of the initiator feed, the reaction mixture was held at 140°C for two more hours and then cooled. The resulting polymer solution had a solids content of 65%, determined in a forced air oven (1 h at 130°C).

The solution of the methacrylate copolymer 1 was used as an organic medium for preparing the inventive rheological aid of example 2

##### Preparation example 2

15 The preparation of the solution of a thermally curable methacrylate copolymer 2

897 parts by weight of an aromatic hydrocarbon fraction having a boiling range of 158 - 172°C were weighed into an appropriate reactor equipped with a stirrer, two dropping funnels for the monomer mixture and initiator solution respectively, a nitrogen inlet pipe, a thermometer and a reflux condenser. The solvent was heated to 140°C. After it had reached 140°C, a monomer mixture of 487 parts by weight (corresponding to 34% by weight, based on the monomer mixture) of t-butyl acrylate, 215 parts by weight (corresponding to 15% by weight, based on the monomer mixture) of n-butyl methacrylate, 143 parts by weight (10% by weight, based



on the monomer mixture) of styrene, 572 parts by weight (40% by weight, based on the monomer mixture) of hydroxypropyl methacrylate and 14 parts by weight (1% by weight, based on the monomer mixture) of acrylic

acid was metered into the reactor at a uniform rate

over the course of 4 hours, and an initiator solution of 86 parts by weight of t-butyl perethylhexanoate in 86 parts by weight of the above-described aromatic solvent was metered into the reactor at a uniform rate over the course of 4.5 hours. The additions of the monomer mixture and of the initiator solution were commenced simultaneously. After the end of the initiator feed, the reaction mixture was held at 140°C for two more hours and then cooled. The resulting polymer solution, diluted with a mixture of 1-methoxypropyl 2-acetate, butyl glycol acetate and butyl acetate, had a solids content of 54%, determined in a forced air oven (1 h at 130°C), a hydroxyl number of 155 mg KOH/g solids, an acid number of 10 mg KOH/g solids and a viscosity of 23 dPas (measured on a 60% dilution of the polymer solution in the above-described aromatic solvent using an ICI cone and plate viscometer at 23°C). The methacrylate copolymer 2 had a glass transition temperature T<sub>g</sub> of 67°C.

25 The methacrylate copolymer 2 was used as a binder.

### Preparation example 3

#### The preparation of the solution of a thermally curable methacrylate polymer 3

Preparation example 2 was repeated but replacing the monomer mixture used therein by a monomer mixture comprising, based on the monomer mixture,

10 - 23% by weight of 2-ethylhexyl methacrylate,

- 11.1% by weight of 2-ethylhexyl acrylate,

15 - 19.25% by weight of n-butyl methacrylate,

- 46.1% by weight of hydroxypropyl methacrylate, and

- 0.25% by weight of acrylic acid.

20 The polymer solution had a solids content of 65%, determined in a forced air oven (1 h at 130°C), a hydroxyl number of 179 mg KOH/g solids, an acid number of 10 mg KOH/g solids and a viscosity of 7 dPas (measured on a 60% dilution of the polymer solution in the above-described aromatic solvent using an ICI cone and plate viscometer at 23°C).

25 The methacrylate copolymer 3 was used as a binder.

#### Preparation example 4

##### The preparation of a polyisocyanate-based crosslinking agent

The crosslinking agent was prepared by mixing

- 54.8 parts by weight of a 90% dilution of the isocyanurate-type trimer of hexamethylene diisocyanate in solvent naphtha/butyl acetate 1:1 (Desmodur® N 3390 from Bayer AG),

- 35.2 parts by weight of the isocyanurate-type trimer of isophorone diisocyanate (Desmodur® 24470, 70% strength, from Bayer AG), and

- 10 parts by weight of butyl acetate.

#### Inventive example 1 and comparative example C1

The preparation of the inventive rheological aid 1 and of the noninventive rheological aid C1

##### Inventive example 1:

In an internally coated can of suitable size, a premix was formed from 24 parts by weight of 2,6-dimethylcyclohexylamine and 480 parts by weight of butyl acetate, and homogenized using a dissolver. With

the dissolver running, a solution of 15.8 parts by weight of hexamethylene diisocyanate and 102 parts by weight of butyl acetate was metered into this initial charge over the course of two minutes. The resulting reaction mixture was dispersed using a dissolver for ten minutes.

##### Comparative example C1:

- 10 Example 1 was repeated but replacing 2,6-dimethylcyclohexylamine by an equivalent amount of benzylamine.

Table 1 compares the pseudoplasticity of rheological aid 1 with that of rheological aid C1. The comparison shows that the inventive rheological aid 1 has a more pronounced pseudoplasticity than the noninventive rheological aid C1.

Table 1: The pseudoplasticity of rheological aids 1 and C1

Example	Viscosity (mPas) at shear rate (1/s):	1	10	100	1 000
1		4.010	1.560	254.5	28.7
C1		3.500	1.090	388	66.7

## Inventive example 2

### The preparation of the inventive rheological aid 2

In a glass beaker of appropriate size, 480 parts by weight of the solution of the methacrylate copolymer 1 from preparation example 1 and 11.6 parts by weight of 2,6-dimethylcyclohexylamine were introduced. 7.6 parts by weight of hexamethylene diisocyanate were metered into the initial charge over the course of 5 minutes with vigorous stirring using a laboratory dissolver. The reaction mixture was stirred intensively for 15 minutes more. The resulting rheological aid 2 had a solids content of 66% by weight, determined in a forced air oven (1 h at 130°C).

The inventive rheological aid 2 exhibited an outstanding pseudoplasticity.

## 20 Inventive example 3 and comparative example C2

The preparation of an inventive two-component clearcoat material and production of an inventive clearcoat (example 3), and the preparation of a noninventive two-component clearcoat material and production of a noninventive clearcoat (example C2)

The inventive (example 3) and noninventive (example C2) two-component clearcoat materials were prepared by

mixing and homogenizing the constituents listed in table 2. In the case of example C2, a commercially customary rheological aid comprising a benzylamine-based urea derivative was used.

Table 2: Material composition of the two-component clearcoat materials of example 3 and of example C2, and their properties

Constituent	Example 3	Example C2
-------------	-----------	------------

#### Binder component:

methacrylate copolymer 3 from preparation example 3	50	50
---	----	----

Setalux® 81753 from Akzo (commercial rheological aid)	-	16
---	---	----

inventive rheological aid 2 from example 2	16	-
--	----	---

methacrylate copolymer 2 from preparation example 2	10	10
---	----	----

GB ester (butyl glycolate)	5	5
----------------------------	---	---

Constituent	Example	Example
	3	C2
<hr/>		
Tinuvin® 400 (commercial UV absorber)	1.2	1.2
butyl glycol acetate	5.9	5.9
Tinuvin® 292 (commercial reversible free-radical scavenger)	1	1
butanol	1.6	1.6
Byk® ES 80 (commercial wetting agent)	0.2	0.2
xylene	1.6	1.6
dibasic ester (commercial mixture of the dimethyl esters of glutaric, adipic, and sebacic acid)	2	2
Byk® 325 (commercial leveling agent)	0.2	0.2
butyl glycol acetate	5.3	5.3

Constituent	Example	Example
	3	C2

### Crosslinking Component:

crosslinking agent from preparation example 4	50	50
addition of butyl acetate to give a spray viscosity of 25 to 27 s in the DIN 4 efflux cup at 23°C (in % by weight)	4.5	4.2

### Properties:

original viscosity in the DIN 4 efflux cup at 23°C	38	34
solids content at spray viscosity (1 hour/125°C)	46.3	47.1
air inclusions following adjustment to spray viscosity	none	none
pseudoplasticity at shear rate 10 1/s	200	116
shear rate 1 000 1/s	88	84

The inventive two-component clearcoat material of example 3 had a more pronounced pseudoplasticity than the two-component clearcoat material of example C2.

To assess the running behavior (number and length of runs) and the brilliance, the two-component clearcoat materials of example 3 and of example C2 were applied as wedge films to customary and known, vertical perforated panels with a diagonal series of perforations, and were baked in a vertical position at 140°C for 30 minutes. The running behavior and the brilliance were assessed visually.

In its running behavior and its brilliance, the inventive clearcoat (example 3) exceeded the noninventive clearcoat of example C2.

BASF Coatings AG  
PAT 00 354 DE

What is claimed is:

August 2, 2001

1. A rheological aid comprising at least one urea derivative preparable by reacting

5 (A) at least one compound containing at least one isocyanate group with

10 (B) at least one coreactant selected from the group consisting of sterically hindered primary and secondary monoamines.

2. The rheological aid as claimed in claim 1, wherein the compound (A) is selected from the group consisting of monoisocyanates and polyisocyanates.

3. The rheological aid as claimed in claim 2, wherein the polyisocyanates (A) are diisocyanates.

20 4. The rheological aid as claimed in any of claims 1 to 3, wherein the monoamines (B) are selected from the group consisting of aliphatic, cycloaliphatic, aromatic, and heteroaromatic primary monoamines and also aliphatic-aliphatic, aliphatic-cycloaliphatic, aliphatic-aromatic, aliphatic-heteroaromatic, cycloaliphatic-cycloaliphatic, cycloaliphatic-aromatic, cycloaliphatic-heteroaromatic,

aromatic-aromatic, aromatic-heteroaromatic, heteroaromatic-heteroaromatic, and saturated and unsaturated heterocyclic secondary monoamines (B).

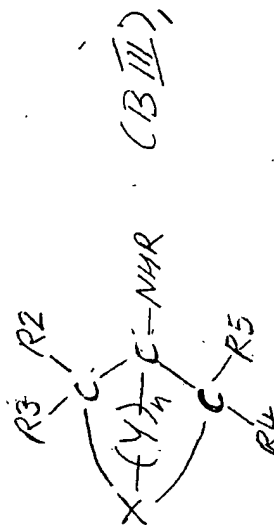
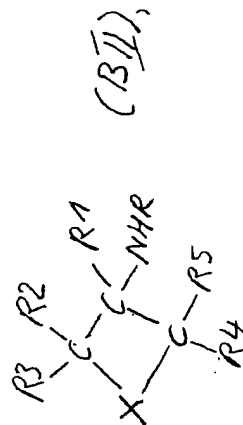
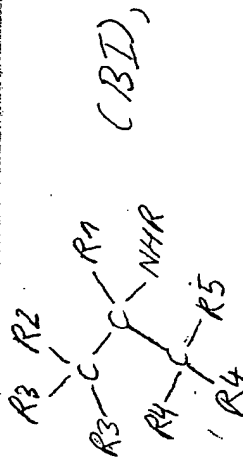
5. The rheological aid as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the sterically blocking radicals are selected from the group consisting of monovalent, substituted and unsubstituted, aliphatic, cycloaliphatic, aromatic, and heteroaromatic radicals and also substituted and unsubstituted, cycloaliphatic, aromatic, and heteroaromatic rings which are fused to at least one polycyclic parent system.

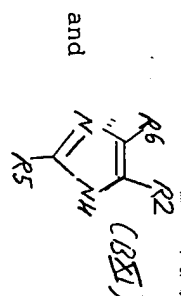
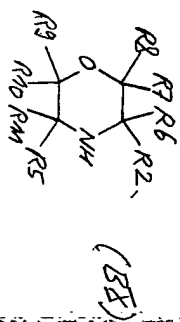
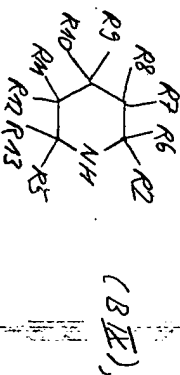
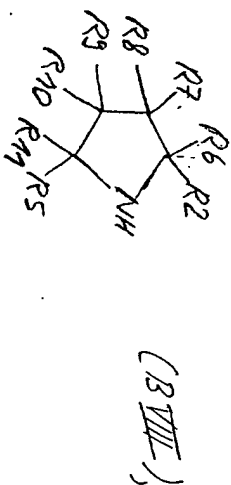
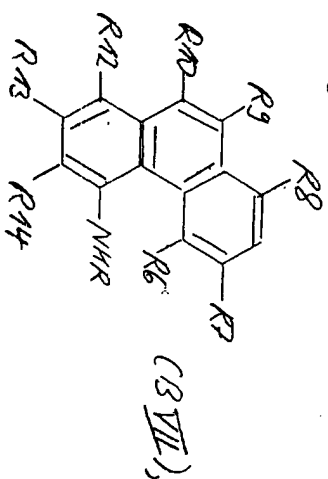
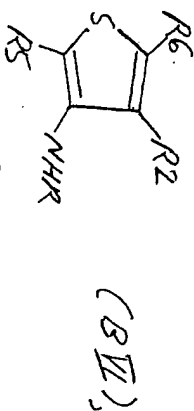
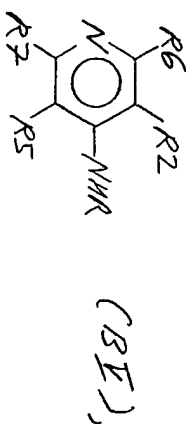
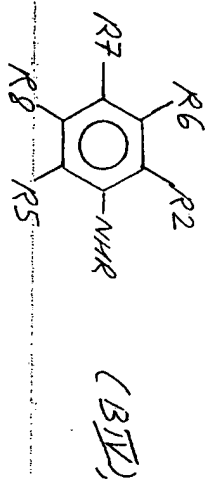
6. The rheological aid as claimed in claim 5, wherein the substituents are inert.

7. The rheological aid as claimed in claim 6, wherein the substituents are selected from the group consisting of fluorine, chlorine and bromine atoms and also hydroxyl, nitrile, nitro, ether and carboxylic acid, sulfonic acid and phosphonic acid ester groups.

8. The rheological aid as claimed in any of claims 1 to 7, wherein the coreactants (A) are selected from the group of the diisocyanates.

9. The rheological aid as claimed in any of claims 1 to 8, wherein the monoamines (B) are selected from the group consisting of the monoamines of the general formula (B I) to (B XI):





in which the index in the general formula (B III) and the variables in the general formulae (B I) to (B XI) have the following meanings:

- B I:
- R hydrogen atom, alkyl of 1 to 10 carbon atoms, cycloalkyl of 4 to 8 carbon atoms, aryl of 6 to 12 carbon atoms, heteroaryl of 2 to 12 carbon atoms;
- R1, R3 like R or inert substituent;
- R2 and R5 independently of one another like R, except for hydrogen atom, unless R2 or R5 stands for a radical R having at least two carbon atoms;

- B II:  
R and R2  
to R5 independently of one another the meaning indicated for B I;  
the meaning indicated for B I;  
divalent, aliphatic, substituted or unsubstituted radical containing at least one heteroatom or no heteroatom;
- 10 B III:  
R and R2  
to R5 independently of one another the meaning indicated for B I;  
the meaning indicated for B II;  
divalent radical X having the meaning indicated for B II;  
1 or 2;
- 20 B IV:  
R, R2 and  
R5 independently of one another the meaning indicated for B I;  
R6 to R8 independently of one another the meaning indicated for R1 in B I, or R6 and R7 and R7 and R8 linked cyclically to one another;
- 25 B V:  
R, R2 and  
R5 independently of one another the meaning indicated for B I;  
R6 and R7 independently of one another the meaning indicated for B IV;  
R, R2 and  
R5 independently of one another the meaning indicated for B I;  
R6 to R13 independently of one another the meaning indicated for R1 in B I or R6 and R7, R7 and R8, R8 and R9, R9 and R10, R10 and R11, R11 and R12 and/or R12 and R13 linked cyclically to one another;
- 20 B VIII:  
R2 and R5 independently of one another the meaning indicated for B I;  
R6 to R11 independently of one another the meaning indicated for R1 in B I, or R6 and R7, R7 and R8, R8 and R9, R9 and R10, R10 and R11, R6 and R8, R6 and R9, R6 and R10, R6 and R11, R7 and R9, R7 and R10, R7 and R11, R8 and R10 and/or R8 and R11



and/or, where R2 is different from R5, R9 and R11 linked cyclically to one another;

B-IX:

R2 and R5 independently of one another the meaning indicated for B I;

10 R6 to R13 independently of one another the meaning indicated for R1 in B I, or R6 and R7, R7 and R8, R8 and R9, R9 and R10, R10 and R11, R11 and R12 and/or R12 and R13, R6 and R8, R6 and R9, R6 and R10, R6 and R11, R6 and R12, R6 and R13, R7 and R9, R7 and R10, R7 and R11, R7 and R12, R7 and R13, R8 and R10, R8 and R11, R8 and R12, R8 and R13 and/or, where R2 is different from R5, R9 and R11, R9 and R12 and/or R9 and R13 linked cyclically to one another;

20

B X:

R2 and R5 independently of one another the meaning indicated for B I;

25 R6 to R11 independently of one another the meaning indicated for R1 in B I, or R6 and R7, R7 and R8, R8 and R9, R9 and R10, R10 and R11, R6 and R8, R6 and R9, R6 and R10, R6 and R11, R7 and R9, R7 and R10, R7 and R11, R8 and R10 and/or R8 and R11

and/or, where R2 is different from R5, R9 and R11 linked cyclically to one another;

B-XI:

R2 and R5 independently of one another the meaning indicated for B I;

R6 the meaning indicated for R1 in B I.

10 10. The rheological aid as claimed in claim 9, wherein the monoamines (B) have the general formula (B II) in which X is a methylene, dimethylene or trimethylene radical.

15 11. The rheological aid as claimed in claim 10, wherein R is a hydrogen atom.

20 12. The rheological aid as claimed in claim 10 or 11, wherein R2 and R5 are alkyl radicals.

13. The rheological aid as claimed in any of claims 10 to 12, wherein R3 and R4 are hydrogen atoms.

25 14. The rheological aid as claimed in any of claims 10 to 13, wherein the monoamine (B) is 2,6-dimethylcyclohexylamine.

15. The rheological aid as claimed in any of claims 1 to 14, wherein the urea derivatives are preparable

in the presence of at least one further compound selected from the group consisting of

- (i) low molecular mass, oligomeric and polymeric compounds curable physically, thermally, with actinic radiation, and thermally and with actinic radiation (dual cure), and

- (ii) surface-active substances from the group consisting of ionic and nonionic low molecular mass surfactants and ionic and nonionic oligomeric and high molecular mass surfactants.

15 16. The rheological aid as claimed in claim 15, wherein

- the low molecular mass compounds are selected from the group consisting of reactive diluents curable thermally and with actinic radiation and crosslinking agents curable thermally, or thermally and with actinic radiation,

- the oligomeric and polymeric compounds are selected from the group consisting of random, alternating and block, linear, branched and comb addition (co)polymers of olefinically unsaturated monomers, and also polyaddition

resins and polycondensation resins, which are curable physically, thermally, with actinic radiation, and thermally and with actinic radiation (dual cure), and

- the surfactants are selected from the group of the wetting agents.

10 17. The rheological aid as claimed in any of claims 1 to 16, comprising at least one silica.

18. A process for preparing a rheological aid as claimed in any of claims 1 to 17, which comprises reacting

15

- (A) at least one compound containing at least one isocyanate group with

- (B) at least one coreactant selected from the group consisting of sterically hindered primary and secondary monoamines

in an organic medium.

25 19. The process as claimed in claim 18, wherein the reaction of (A) with (B) is conducted in the presence of at least one further compound selected from the group consisting of

(1) low molecular mass, oligomeric and polymeric compounds curable physically, thermally, with actinic radiation, and thermally and with actinic radiation (dual cure), and

(11) surface-active substances from the group consisting of ionic and nonionic low molecular mass surfactants and ionic and nonionic oligomeric and high molecular mass surfactants.

20. The process as claimed in claim 19, wherein

the low molecular mass compounds are selected from the group consisting of reactive diluents curable thermally and with actinic radiation and crosslinking agents curable thermally, or thermally and with actinic radiation,

the oligomeric and polymeric compounds are selected from the group consisting of random, alternating and block, linear, branched and comb addition (co)polymers of olefinically unsaturated monomers, and also polyaddition resins and polycondensation resins, which are curable physically, thermally, with actinic radiation, and thermally and with actinic radiation (dual cure), and

the surfactants are selected from the group of the wetting agents.

21. The use of the rheological aid as claimed in any of claims 1 to 17 for preparing coating materials, adhesives, and sealing compounds.

22. The use as claimed in claim 21, wherein the coating materials, adhesives, and sealing compounds are curable physically, thermally, with actinic radiation, and thermally and with actinic radiation (dual cure).

23. The use as claimed in claim 21 or 22, wherein the coating materials are used as clearcoat materials and/or as color and/or effect coating materials for the production of clearcoat systems and also single-coat or multicoat, color and/or effect, electrically conductive, magnetically shielding and/or fluorescent coatings.

24. The use as claimed in any of claims 21 to 23, wherein the coating materials, adhesives or sealing compounds are used for coating, bonding, and sealing motor vehicle bodies and parts thereof, motor vehicles inside and out, buildings inside and out, doors, windows, and furniture, and also for coating, bonding, and sealing as part of the industrial coating of small parts, coils,

containers, packaging, electrical components, and  
white goods.

BASF Coatings AG

August 2, 2001

PAT 00 354 DE

Rheological adjuncts, method for production and use  
thereof

Abstract

A rheological aid comprising at least one urea  
derivative preparable by reacting

(A) at least one compound containing at least one  
isocyanate group with

(B) at least one coreactant selected from the group  
consisting of sterically hindered primary and  
secondary monoamines;

and its use to prepare pseudoplastic coating materials,  
adhesives, and sealing compounds.